UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT DES DIBENZ [a, h] ANTHRACEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Klaus Müller
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0039

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT DES
DIBENZ[a,h]ANTHRACEN

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Klaus Müller

aus Düsseldorf

Düsseldorf

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.2.1983

1.Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

2.Berichterstatter: Prof. Dr. J. W. Schultze

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1977 bis 1982 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen sowie für die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts.

Herrn Dr. G. Petermann danke ich für seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dipl.-Chem. J. Sauerwein danke ich für die Messung der Fluoreszenzspektren und -abklingzeiten.

1	Einleitung und Problemstellung	3
2	Theorie	5
2.1	Elektronenzustände im organischen Molekülkristall	5
2.1.1	Elektronenzustände im isolierten Molekül	6
2.1.2	Neutrale Zustände im idealen Kristall	8
2.1.3	Ionisierte Zustände im idealen Kristall	12
2.1.4	Einfluß von Störstellen	18
2.2	Ladungsträgerinjektion	20
2.2.1	Ladungsträgerinjektion im Dunkeln	20
2.2.2	Ladungsträgerinjektion bei Belichtung	23
2.3	Raumladungsbegrenzte Ströme	25
3	Experimentelles	39
3.1	Optischer Aufbau	39
3.2	Meßzelle	44
3.3	Leiterplatte	48
3.4	Temperierung	50
3.5	Vakuum	52
3.6	Substanzen	53
3.7	Probenpräparation	55
3.8	Messverstärker	62

4	Diskussion der Ergebnisse	64
4.1	Reine Schichten	66
4.1.1	Wellenzahl und Schichtdickenabhängigkeit	66
4.1.2	Spannungsabhängigkeit	73
4.1.3	Elektrodeneinfluß	85
4.1.4	Kinetik	86
4.1.5	Temperaturabhängigkeit und thermisch aktivierte Ströme	101
4.1.6	Lumineszenz	110
4.2	Dotierte Schichten	111
4.2.1	Sauerstoff	112
4.2.2	Tetracen	113
4.2.3	Iodbenzol	118
4.2.4	Acridin	119
4.2.5	Dibromanthracen	120
5	Zusammenfassung	122
6	Verzeichnis der Abbildungen	125
7	Literaturverzeichnis	128

1.Einleitung und Problemstellung

Die elektronischen Eigenschaften organischer Molekülkristalle sind durch eine geringe intermolekulare Wechselwirkung bestimmt, die bewirkt, daß neben den typischen Festkörpereigenschaften auch die Eigenschaften der freien Moleküle noch erhalten sind. So gleichen die Absorptions- und Lumineszenzspektren des Kristalls bis auf kleine Unterschiede denen des freien Moleküls.

Die intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper zeigt sich an der Davydov-Aufspaltung und an der Excitonenwanderung. Diese Festkörpereigenschaften zeigen sich nicht nur an Kristallen, sondern auch an dünnen Aufdampfschichten mehrkerniger Aromaten (PERKAMPUS, POHL <1>, GALLUS, WOLF <2>). Die intermolekulare Wechselwirkung bewirkt auch eine Beweglichkeit injizierter oder durch optische Anregung erzeugter Ladungsträger und damit eine Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit von Anthracen und Naphthalin ist seit dem Anfang dieses Jahrhunderts bekannt (KOENIGSBERGER, SCHILLING <3>). Vermehrtes Interesse fanden die Halbleitereigenschaften organischer Verbindungen jedoch erst, nachdem die anorganischen Halbleiter in der Technik verwendet wurden. Zur Messung der Leitfähigkeit organischer Festkörper werden zwei verschiedene Elektrodenanordnungen benutzt: die Sand-

wichzelle, bei der sich der Halbleiter zwischen den Elektroden befindet, und die Oberflächenzelle, bei der beide Elektroden auf derselben Seite des Halbleiters angebracht sind. In einer Sandwichzelle fließt überwiegend Volumenstrom, in der Oberflächenzelle Oberflächenstrom.

Die Photoleitfähigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in diesem Arbeitskreis bereits von HÄRTEL <4>, PETERMANN <5> und STORCH <6> untersucht. Dabei wurde an dünnen Aufdampfschichten in Oberflächenzellen gemessen. In Fortsetzung dieser Arbeiten sollten am Beispiel des Dibenz[a,h]anthracen einige Probleme genauer untersucht werden. Diese Verbindung wurde ausgewählt, weil sie einen sehr kleinen Dampfdruck hat, so daß die Filme im Hochvakuum gut haltbar sind, und weil sie ein gut stukturiertes Photoaktionsspektrum hat. Ein Ziel war es, durch Variation der Schichtdicke die Excitonendiffusionslänge zu bestimmen. Durch Untersuchung der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit sowie der Kinetik sollten Einblicke in das Verhalten der Ladungsträger in diesen Oberflächenzellen gewonnen werden. Durch Zugabe von Fremdmolekülen sollte versucht werden, Informationen über den Mechanismus der Anregung zu erhalten.

2 Theorie

2.1 Elektronenzustände im organischen Molekülkristall

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, bei denen die Atome im Kristallgitter kovalent gebunden sind, besteht ein organischer Festkörper aus Molekülen, die untereinander nur durch schwache van der Waals-Kräfte gebunden sind und bis auf einen kleinen Effekt des Kristallgitters die gleiche Struktur haben wie in Lösung oder im Gaszustand. Daher geht man zur Beschreibung der elektronischen Zustände eines organischen Festkörpers zweckmäßig vom freien Molekül aus. Das Bändermodell (vergl. hierzu Abb.1), das die Leitfähigkeit anorganischer Halbleiter vom Typ des Silizium erklärt, ist nicht geeignet, die Halbleitereigenschaften organischer Molekülkristalle zu beschreiben.

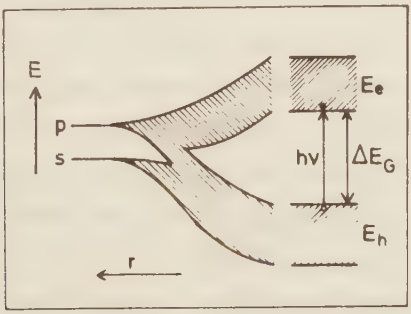


Abb.1 Bändermodell eines anorganischen Halbleiters

2.1.1 Elektronenzustände im isolierten Molekül

Zur Beschreibung elektronischer Zustände organischer Moleküle wird in der Regel das in Abb.2 dargestellte Termschema verwendet. Mit S und T werden die Singulett- bzw. Triplettniveaus bezeichnet. Der Grundzustand eines organischen Moleküls ist im allgemeinen ein Singulett. Grundsätzlich lassen sich drei verschiedene Arten von Übergängen unterscheiden:

Absorption

strahlungslose Übergänge

Lumineszenzübergänge

Aus dem Grundzustand S_o geht das Molekül durch Absorption (A) eines Photons in einen der elektronisch angeregten Zustände S_n über. Auf die Absorption folgen strahlungslose Prozesse, durch die das Molekül aus höheren in niedrigere angeregte Zustände übergeht. Der Vorgang setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen. Der erste Schritt ist ein isoenergetischer Übergang zwischen Schwingungstermen verschiedener elektronisch angeregter Zustände gleicher Multiplizität. Aus dem Schwingungsgrundzustand eines höher angeregten Elektronenzustands geht das Molekül in einen höheren Schwingungsterm eines niedrigeren Elektronenzustands. Daran schließt sich durch Stöße mit der Umgebung Schwingungsrelaxation an (internal conversion, kurz IC). Außerdem kann das Molekül

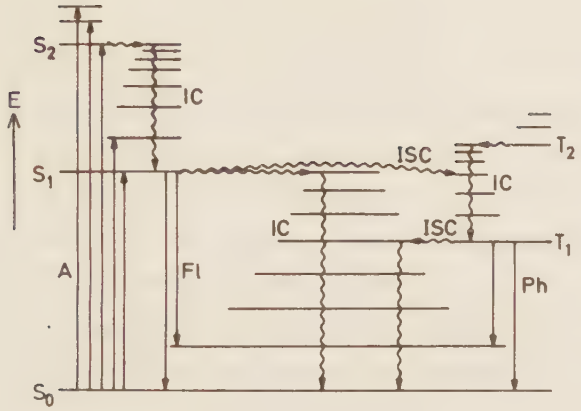


Abb.2 Termschema eines freien Moleküls

isoenergetisch in einen Zustand anderer Multiplizität übergehen (intersystem crossing, kurz ISC).

Nach einer Regel von KASHA <7> findet erst nach Erreichen des niedrigsten angeregten Zustands als Konkurrenzprozess zu den strahlungslosen Übergängen Lumineszenz statt. Strahlende Übergänge werden als Fluoreszenz (Fl) bezeichnet, wenn sie zwischen Termen gleicher Multiplizität erfolgen. Lumineszenz-Prozesse unter Änderung der Multiplizität bezeichnet man als Phosphoreszenz (Ph).

In dieser Form gilt das Termschema für das freie Molekül, d.h. in Gasphase bei kleinem Druck oder in verdünnter Lösung.

2.1.2 Neutrale Zustände im idealen Kristall

Im Festkörper, der hier zunächst als störstellenfreier Einkristall betrachtet sei, überlappen sich die Wellenfunktionen benachbarter Moleküle. Die intermolekulare Wechselwirkung verschiebt die Energieniveaus gegenüber dem freien Molekül. In Kristallen vom Typ der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. beim Dibenz[a,h]anthracen u.ä., enthält eine Elementarzelle zwei Moleküle in Positionen, die sich nicht durch Translationen ineinander überführen lassen. Aus der Wechselwirkung zwischen diesen beiden nicht translationsäquivalenten Molekülen

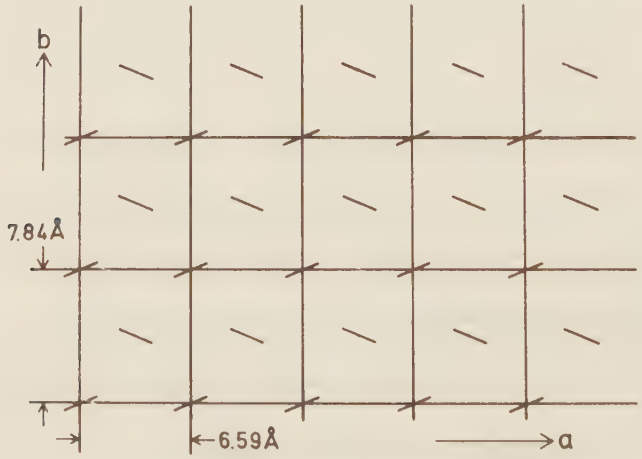


Abb.3 Anordnung der Moleküle in der ab-Ebene des Dibenz[a,h]anthracenkristalls (monokline Modifikation) nach ROBERTSON und WHITE <8>

resultiert eine Aufspaltung der Energieniveaus, die sogenannte Davydov-Aufspaltung <9>. Die Anregungsenergie im Kristall kann dargestellt werden als

$$\Delta E = E_o + A \pm B$$

Dabei ist E_0 die Anregungsenergie des freien Moleküls, A ein Einfluß des Kristallgitters, der dem Lösungsmitteleinfluß entspricht, und ±B die Aufspaltung aufgrund der unterschiedlichen Umgebung des Moleküls im Kristallgitter. Die Davydov-Aufspaltung beträgt somit 2B. Die Davydov-Aufspaltung beträgt z.B. in Anthracen nach PLATT <10> für den kurzwelligen intensiven Übergang bei 40000 cm^{-1} etwa 16000 cm^{-1}, für den langwelligen Übergang bei 26000 cm^{-1} ca. 200 cm^{-1} und für den Triplettübergang ca. 20 cm^{-1} .

Die Wechselwirkung zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül kann zu einem Austausch der Anregungsenergie führen, der entweder durch Emission und erneute Absorption eines Photons oder strahlungslos erfolgen kann.

$$^1M^* \longrightarrow \nu + {}^1M$$
$$\nu + {}^1M \longrightarrow {}^1M^* \qquad (1)$$

$$^3M^* \longrightarrow \nu + {}^1M$$
$$\nu + {}^1M \longrightarrow {}^3M^* \qquad (2)$$

$$ {}^1M_A^* + {}^1M_B \longrightarrow M_A + {}^1M_B^* \qquad (3) $$

$$ {}^3M_A^* + {}^1M_B \longrightarrow {}^1M_A + {}^3M_B^* \qquad (4) $$

Der strahlende Übergang (Gl.1) setzt voraus, daß sich Absorptions- und Emissionsspektrum überlappen. Das ist für die 0-0-Übergänge in Absorption und Fluoreszenz der Fall. Bei hohem Extinktionskoeffizient der langwelligsten Bande wird so durch Reabsorption das Fluoreszenzspektrum verfälscht (GLINSKI, KALINOWSKI <11>).

Phosphoreszenz mit Reabsorption (Gl.2) ist bedeutungslos, weil der Extinktionskoeffizient des S_0-T_1-Übergangs sehr klein ist.

Die strahlungslosen Übergänge (Gl.3 und 4) zwischen Molekülen im aromatischen Kristall werden als Excitonenwanderung bzw. Energieleitung bezeichnet, wenn A und B die gleichen Moleküle sind, und als Energieübertragung, wenn es sich um verschiedene Moleküle handelt. In einem starren Kristall (d.h. bei der Temperatur des flüssigen Heliums) läßt sich das Exciton als Blochsche Welle beschreiben und ist über den ganzen Kristall delokalisiert (DAVYDOV <9>). Bei höherer Temperatur ist das Exciton durch Wechselwirkung der Welle mit Gitterschwingungen an einem Molekül lokalisiert und kann von Molekül zu Molekül h ü p f e n . Bei hoher Temperatur (für Singulettexcitonen in Anthracen ab ca. 70 K) läßt sich die Bewegung der Excitonen

makroskopisch als Diffusion beschreiben(KURIK, PIRYATINSKI <12>). Während seiner Lebensdauer, also der Zeit zwischen Anregung und Lumineszenz oder strahlungsloser Desaktivierung, kann ein Singulettexciton mehrere 10 nm weit wandern. Die Energiewanderung ist in Abb.4 dargestellt.

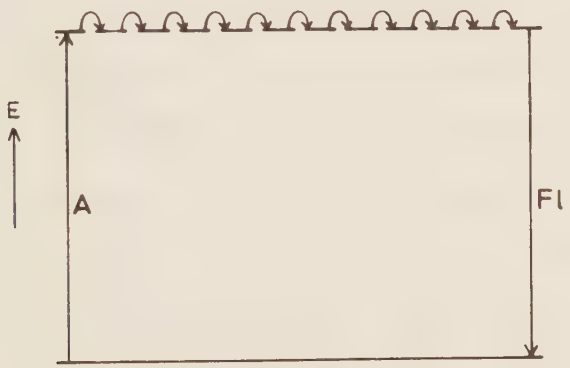


Abb.4 Excitonenhüpfmodell

2.1.3 Ionisierte Zustände im idealen Kristall

Durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons kann ein Kohlenwasserstoff-Molekül in ein Ion übergehen. Die Überlappung der Molekülorbitale benachbarter Moleküle im Festkörper bewirkt eine Beweglichkeit der Ladung und damit die Leitfähigkeit des Kristalls.

Bei tiefer Temperatur (wenige K) ist die Ladung in einem Energieband über den ganzen Kristall delokalisiert. Bei höherer Temperatur beeinflussen Gitterschwingungen die Wellenfunktion des Elektrons oder Defektelektrons und bewirken, daß die Ladung an einem Molekül lokalisiert ist. Ihre Bewegung läßt sich dann nach dem Hüpfmodell beschreiben. Der Übergang vom Bänder- zum Hüpfmodell wurde von SCHEIN, DUKE, Mc GHIE <13> bei der Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit im Naphthalin beobachtet: Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist zwischen 100 K und 324 K näherungsweise konstant und steigt unterhalb 100 K an. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Tieftemperaturbereich folgt einem Exponentialgesetz der Form

$$\mu \sim e^{-\frac{E}{k\,T}}$$

und zeigt damit eine Streuung der Elektronen an Gitter-

schwingungen.

Nach GLAESER und BERRY <14> beträgt die Hüpfzeit der Ladungsträger in Anthracen 10^{-14} bis 10^{-11} s . Die Polarisation des π-Elektronensystems eines Moleküls im elektrischen Feld erfordert ca. 10^{-16} bis 10^{-15} s (SILINSH <15>). Weil die Hüpfzeit also groß gegen die Polarisationszeit ist, polarisiert ein Ladungsträger die umliegenden Moleküle. Die Polarisation der Umgebung bewirkt, daß ein Ion im Kristall eine niedrigere Energie besitzt als ein freies Ion. Der Unterschied der Energieniveaus im Kristall zu denen des freien Moleküls ist in Abb.5 dargestellt.

Wenn ein Kristall mehrere freie Ladungsträger enthält, beeinflußt deren gegenseitige Anziehung und Abstoßung ihre Energie. Ein Elektron-Loch-Paar hat die niedrigste Energie als charge transfer (CT)-Zustand, bei dem die beiden Ladungen auf benachbarten Molekülen lokalisiert sind. Mit der Entfernung nimmt die Energie zu und nähert sich dem Wert für einzelne Ladungen. Das Hüpfen der Ladungsträger wird durch ihr gegenseitiges und gegebenenfalls ein von außen angelegtes elektrisches Feld beeinflußt.

Ein Photon hinreichend großer Energie kann ein Elektron-Loch-Paar und so eine Eigenleitfähigkeit erzeugen. CASTRO und HORNIG <16> sowie CHAIKEN und KEARNS <17> beobachteten im Photoaktionsspektrum,

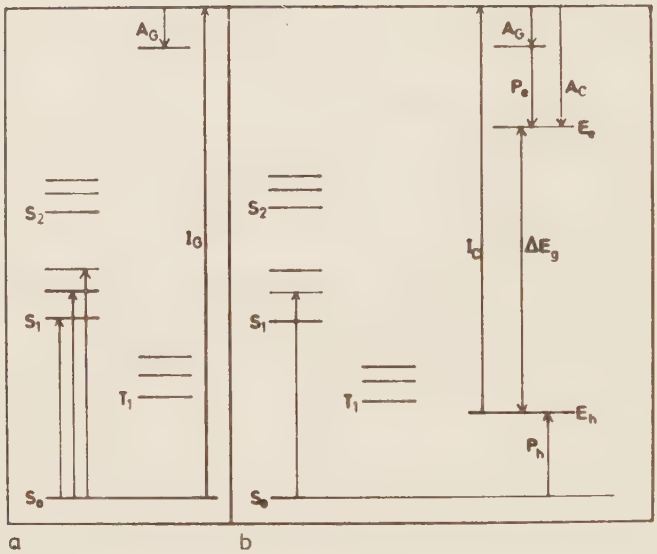


Abb.5 Termschema eines freien Moleküls (a) und eines Molekülkristalls (b) einer organischen Verbindung

I_G , I_C = Ionisierungsenergie des freien Moleküls bzw. im Kristall

A_G , A_C = Elektronenaffinität des freien Moleküls bzw. im Kristall

P_h , P_e = Polarisationsenergie eines Lochs bzw. eines Elektrons

E_h , E_e = Energieniveau eines Lochs bzw eines Elektrons im Kristall

ΔE_g = Energiedifferenz zwischen Elektronen und Löchern = Energie, die zur Erzeugung eines Elekton-Loch-Paares erforderlich ist

d.h. der Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Anregungswellenzahl, eines Anthraceneinkristalls in einer Sandwichzelle (s. Kap. 3.3) einen Anstieg der Stromstärke bei einer Photonenenergie von 4 eV, der keinem aus dem Absorptionsspektrum des freien Moleküls bekannten Übergang entspricht. Auch in Transmissionsmessungen an festem Anthracen ist dieser Übergang nicht nachweisbar (PERKAMPUS <18>). Die oben genannten Autoren interpretierten die Ladungsträgererzeugung in Anlehnung an das für anorganische Halbleiter gültige Bändermodell als Übergang eines Elektrons aus dem Valenz- ins Leitungsband mit einer verbotenen Zone von 4 eV .

Nach POPE und BURGOS <19> erfolgt die Bildung eines Elektron-Loch-Paares über mehrere Teilschritte, die in späteren Arbeiten (GEACINTOV, POPE <20>, CHANCE, BRAUN <21>) untersucht wurden. Durch Absorption eines Photons, dessen Energie größer als 4 eV ist, entsteht ein angeregter Zustand. Als Konkurrenzprozess zur Schwingungsrelaxation gibt das Molekül ein h e i ß e s Elektron ab, d.h. ein Elektron, dessen kinetische Energie also größer als die thermische ist. Dieses Elektron gibt seine kinetische Energie innerhalb eines kurzen Laufweges an das Kristallgitter ab und wird von einem anderen Molekül eingefangen. Das Elektron befindet sich noch innerhalb des elektrostatischen

Anziehungsbereichs des so entstandenen Lochs, so daß ein CT-Zustand entsteht. Die mögliche Diffusion der Ladungsträger unter dem Einfluß des gegenseitigen und gegebenenfalls eines von außen angelegten elektrischen Feldes führt entweder zur Rekombination oder zur völligen Trennung und damit zur Leitfähigkeit. Die Diffusion der Ladungsträger im elektrischen Feld wird durch das ONSAGER-Modell <22> beschrieben (BATT, BRAUN, HORNIG <23>, WARTER <24>).

Nach BOUNDS, SIEBRAND und PETELENZ <25> - <28> dagegen entsteht durch optische Anregung direkt der CT-Zustand, der dann innerhalb 20 - 50 ps dissoziiert.

Aus dem CT-Zustand entsteht durch Rekombination ein Singulett-Exciton, das durch Fluoreszenz oder strahlungslos desaktiviert werden kann.

Diese Übergänge sind im Termschema Abb.6 dargestellt, in dem zur Verdeutlichung der Energiedifferenzen zwischen den ionisierten und neutralen Zuständen die Energie der Löcher gleich der des Grundzustandes gesetzt wurde.

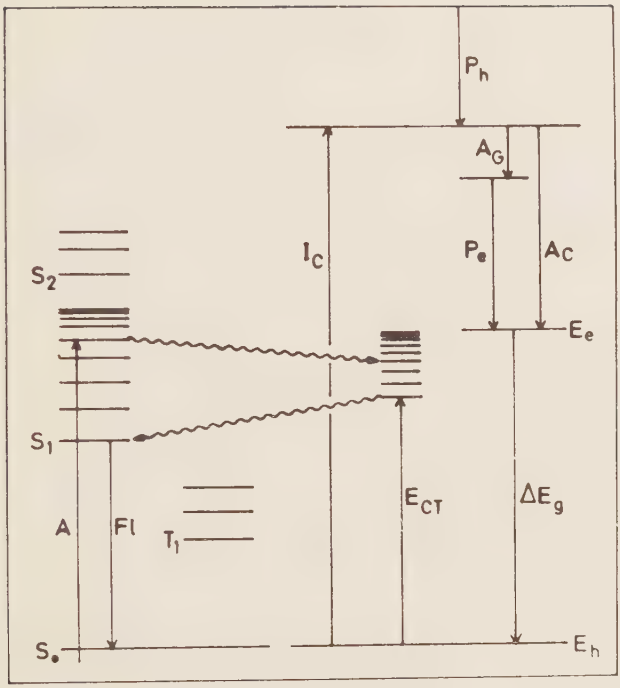


Abb.6 Modifiziertes Termschema eines organischen Festkörpers.

2.1.4 Einfluß von Störstellen

Ein realer Festkörper enthält Störstellen in Form von Fremdmolekülen oder Kristallbaufehlern, deren Energieniveaus für Excitonen und ionisierte Zustände von denen des Wirtsgitters abweichen.
Störstellen, die durch Fremdmoleküle verursacht werden, haben im allgemeinen diskrete Energieniveaus, die durch die Wechselwirkung mit der Umgebung verbreitert werden. In der Umgebung eines Kristallbaufehlers ist das Gitter deformiert. Dadurch ändert sich die intermolekulare Wechselwirkung, so daß die Moleküle andere Energieniveaus haben als im ungestörten Kristall. Die Störstellen einer frisch hergestellten Probe haben eine nicht diskrete Verteilung der Energieniveaus. Nach längerem Tempern kann eine bevorzugte Verteilung (HELFRICH, LIPSETT <29>) oder sogar ein diskretes Fallenniveau (BRIDGE, VINCENT <30>) entstehen.

Störstellen, deren S_1-Zustand unter dem des Wirtsgitters W liegt, wirken als Fallen F für Singulett-Excitonen. Bei hinreichend kleiner Tiefe der Haftstellen kann ein Exciton durch thermische Anregung wieder befreit werden. Das trifft zum Teil für Kristallbaufehler zu und für Verunreinigungen, die dem Wirtsmolekül sehr ähnlich sind (z.B. Naphthalin - 2-Methylnaphthalin (BRAUN, PFISTERER, SCHMID <31>)). Andere

Fremdmoleküle bilden tiefe Fallen G, in denen der Prozess der Energieleitung unterbrochen wird, weil das Exciton nicht in das Wirtsgitter zurückkehren kann. So löscht schon eine kleine Konzentration von Tetracen vollständig die Fluoreszenz von Anthracen, so daß nur noch die Lumineszenz des Gastes Fl_G auftritt (BOWEN, MIKIEWICZ, SMITH <32>).

Störstellen wirken auch als Fallen und Donatoren für Ladungsträger. Ursache dafür ist die veränderte Polarisierbarkeit in der Nähe von Baufehlern (SWORAKOWSKI <33>, SILINSH <34>). Für Fremdmoleküle kommt deren unterschiedliche Ionisierungsenergie bzw. Elektronenaffinität hinzu (KARL, PROBST, ROHRBACHER, SCHMID <35>, HOESTEREY, LETSON <36>).

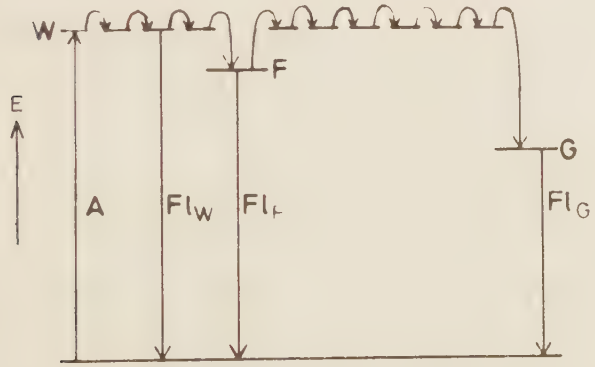


Abb.7 Excitonenhüpfmodell mit flachen und tiefen Fallen

2.2 Ladungsträgerinjektion

2.2.1 Ladungsträgerinjektion im Dunkeln

Bisher wurden nur die Eigenschaften des organischen Festkörpers allein betrachtet, ohne die Wechselwirkung mit den Elektroden zu berücksichtigen.

Von den anorganischen Halbleitern sind injizierende und sperrende Kontakte bekannt. Wenn ein Metall eine Halbleiteroberfläche berührt, findet durch Diffusion ein Elektronenaustausch statt, durch den sich die Fermi-Energien angleichen. Abhängig von der Lage der Fermi-Niveaus im Inneren des Halbleiters zu dem im Metall wird so die Grenzfläche mit Elektronen an- oder abgereichert. Für einen injizierenden Kontakt ist die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche größer, für einen sperrenden Kontakt kleiner als im Inneren des Halbleiters.

Ein organischer Molekülkristall enthält im Grundzustand keine freien Ladungsträger. Er ist also kein Halbleiter, sondern ein Isolator, bei dem die Ladungsträgerinjektion nach einem anderen Mechanismus stattfindet (ROSE <37>). Ohne äußeres elektrisches Feld bildet ein Metall mit einem Isolator einen neutralen Kontakt (Abb.8a). Eine Spannung, die an Elektroden auf dem Isolator angelegt wird, deformiert die Energie-

niveaus der Elektronen und Löcher. Bei ausreichender Feldstärke können Ladungsträger durch die Potentialbarriere zwischen dem Metall und dem Molekülkristall tunneln, so daß aus dem neutralen Kontakt ein injizierender wird (Abb.8b).

Wenn die Potentialbarriere niedrig genug ist, können die Ladungsträger zusätzlich zum Tunneleffekt auch thermoelektrisch in den Isolator emittiert werden. Die thermische Emission ist feldstärkeabhängig <38> und erreicht einen Sättigungswert bei der Feldstärke

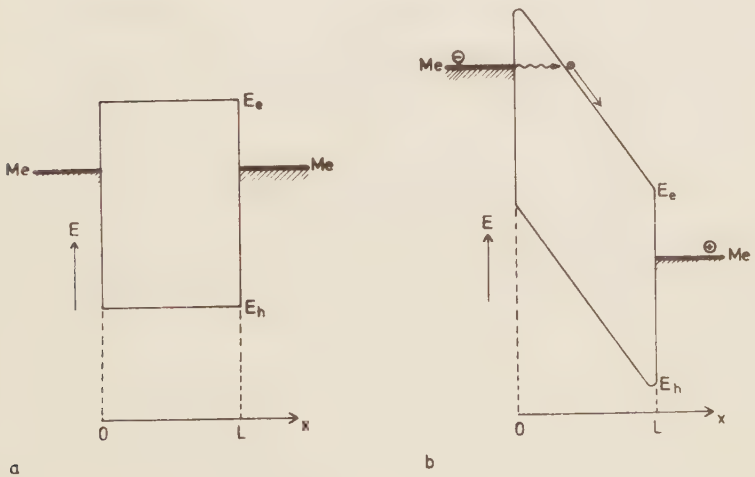


Abb.8 Injizierende Kontakte am Isolator

a) feldfreier Zustand

b) mit Spannung zwischen den Kontakten

$$E_s = \frac{v}{4\,\mu} \qquad (5)$$

mit v = thermische Geschwindigkeit der Elektronen

= Beweglichkeit

Metallelektroden, deren Fermi-Niveau unterhalb der Mitte zwischen den Energien von Elektronen und Löchern liegt, injizieren in der Regel Löcher. Kontakte, deren Fermi-Energie darüber liegt, injizieren Elektronen. Edle Metalle, d.h. Metalle mit großer Elektronenaustrittsarbeit, injizieren im allgemeinen Löcher, unedle injizieren Elektronen (BÄSSLER, HERRMANN, RIEHL, VAUBEL <39>). Durch Kombination einer Edelmetall-Anode mit einer Alkalimetall-Kathode lassen sich Ladungsträger beider Polaritäten injizieren, deren Rekombination Elektrolumineszenz ergibt (NOWAK, NIMIEWIEZ, SAMOC <40>).

2.2.2 Ladungsträgerinjektion bei Belichtung

Eine weitere Möglichkeit, eine Anreicherungsrandschicht zu erzeugen, ist die Anregung durch elektromagnetische Strahlung. Dazu wird der Isolator durch eine transparente Elektrode hindurch mit Licht bestrahlt, dessen Photonenenergie ausreicht, um Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Wenn die Eindringtiefe des Lichts klein gegen die Dicke des Molekülkristalls ist, fließen abhängig von der Richtung der Polarisationsspannung die Ladungsträger eines Vorzeichens zum Kontakt ab, während die anderen eine Anreicherungsrandschicht bilden und zur Gegenelektrode fließen können (LAMPERT, MARK <41>).

Eine Anreicherungsrandschicht kann auch durch Belichtung bei einer Photonenenergie gebildet werden, die nicht ausreicht, um Elektron-Loch-Paare zu bilden. BULYSHEW et al. <42> interpretieren diesen Effekt an Poly-1vinyl-1,2,4-triazol als Photoinjektion, d.h. als äußeren Photoeffekt der Grenzfläche Metall - Isolator. Sie bestimmten aus der erforderlichen Mindestenergie der Photonen und der Elektronenaustrittsarbeit des Metalls ins Vakuum die Elektronenaffinität und die Ionisierungsenergie, also die Energie der Elektronen und Löcher. LEVINSON et al. <43> dagegen

bezweifeln die Existenz der Photoinjektion. Sie deuten den Photostrom, der in Anthracenkristallen bei Anregung mit Photonenenergien unterhalb des S_1-Zustandes auftritt, mit der Befreiung von Ladungsträgern aus Fallen nahe der Oberfläche.

2.3. Raumladungsbegrenzte Ströme

Zunächst sei der Elektrodeneinfluß auf den Strom durch einen Halbleiter qualitativ betrachtet. Vereinfachend wird in der folgenden Diskussion vorausgesetzt, daß der Halbleiter ein reiner p-Leiter ist und sich im stationären Zustand befindet. Weiter wird angenommen, daß der Elektrodenabstand klein gegen ihre Fläche ist, so daß der Halbleiter als eindimensional betrachtet werden kann. Die Stromdichte hängt bei Vernachlässigung des Diffusionsstroms an jeder Stelle von der Feldstärke und der Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger ab:

$$i = \sigma(x)\, E(x) = p(x)\, \mu\, e\, E(x) \qquad (6)$$

mit i = Stromdichte
$\sigma(x)$ = spezifische Leitfähigkeit
$E(x)$ = Feldstärke
$p(x)$ = Konzentration der Defektelektronen
μ = Beweglichkeit der Defektelektronen
e = Elementarladung

Wenn die Kontakte neutral sind, d.h. die Konzentration der Ladungsträger im Halbleiter nicht verändern, ist $p(x)$ überall gleich der Gleichgewichtskonzentration

$p_o(x)$. Die Strom-Spannungs-Funktion folgt dann dem Ohmschen Gesetz.

Eine sperrende Elektrode senkt die Konzentration der Defektelektronen in der Nähe der Grenzfläche und bildet so mit dem Halbleiter eine Sperrschicht.

Ein injizierender Kontakt erzeugt im Halbleiter eine Anreicherungsrandschicht, deren Einfluß auf den Gesamtwiderstand gering ist, solange sie dünn gegen den Elektrodenabstand ist. Die Strom-Spannungs-Funktion folgt dann angenähert dem Ohmschen Gesetz. Bei größerer Spannung dehnt sich die Anreicherungsrandschicht der Anode aus. Die mit der Spannung steigende Ladungsträgerkonzentration bewirkt, daß der Strom steiler als linear ansteigt. Bei sehr großer Spannung erstreckt sich die Anreicherungsrandschicht bis zur Kathode, so daß im ganzen Halbleiter die Defektelektronenkonzentration wie an der Anode ist. Dann gilt wieder das Ohmsche Gesetz, aber mit der Defektelektronenkonzentration der Anreicherungsschicht.

Im folgenden sei ein Halbleiter mit injizierenden Kontakten quantitativ betrachtet (STÖCKMANN <45>). Der Strom durch einen Festkörper setzt sich aus dem Feldstrom, d.h. der Bewegung der Ladungsträger im elektrischen Feld und dem Diffusionsstrom, d.h. ihrer

Diffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten zusammen. Für die Stromdichte gilt:

$$i = -\sigma(x)\,\varphi'(x) - e\,D\,p'(x) \qquad (7)$$

mit der Diffusionskonstante $D = \frac{\mu k T}{e}$

und der Boltzmannkonstante k

$\varphi(x)$ ist das Potential

$-\varphi(x) = -\frac{d\varphi}{dx} = E(x)$ die Feldstärke.

Unter Berücksichtigung von Gl.6 erhält man

$$i = -p(x)\,\mu\,e\,\varphi'(x) - e\,D\,p'(x) \qquad (8)$$

Division durch die spezifische Leitfähigkeit, Multiplikation mit dx und Integration über den Elektrodenabstand von x = 0 bis x = L ergibt den vom Strom erzeugten Spannungsabfall, der sich aus der Potentialdifferenz und der Diffusionsspannung zusammensetzt:

$$i\int_0^L \frac{dx}{\sigma(x)} = \varphi(0) - \varphi(L) - \frac{k T}{e}\ln\frac{p(L)}{p(0)} = U \qquad (9)$$

Die Feldstärke hängt nicht nur von der angelegten Spannung, sondern auch von Raumladungen im Halbleiter ab. Der Zusammenhang zwischen Feldstärke und Raumladung ist gegeben durch die Poisson-Gleichung, die im eindimensionalen Fall lautet:

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\varphi''(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\,\varepsilon_o} \qquad (10)$$

mit $\rho(x)$ = Raumladungsdichte

ε = Dielektrizitätskonstante

ε_o = Influenzkonstante

Die Raumladungsdichte setzt sich aus den Konzentrationen aller Ladungsträger zusammen. Das sind in dem hier betrachteten reinen p-Halbleiter freie Löcher, in Haftstellen gefangene Löcher und ortsfeste negative Ladungen. Im stationären Zustand, der hier nur betrachtet wird, stehen sie miteinander im Gleichgewicht. Daher ist die Raumladungsdichte eine Funktion der Defektelektronenkonzentration:

$$\rho(x) = f(p(x))\ e \qquad (11)$$

Die Gleichungen 8 und 10 bilden ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung für die Konzentration und zweiter Ordnung für das Potential. Die Randbedin-

gungen für das Potential sind:

$$\varphi(0) = \varphi_A = 0$$

$$\varphi(L) = \varphi_K = - U - \frac{k\,T}{e} \ln\frac{p(L)}{p(0)} \qquad (12)$$

Die Indices bedeuten A = an der Anode

K = an der Kathode

Die Randbedingungen der Ladungsträgerkonzentration sind im stromlosen Zustand durch das Gleichgewicht zwischen Metall und Halbleiter gegeben. Wenn ein Strom fließt, werden die Defektelektronen aus der Randzone abgezogen und damit ihre Konzentration geändert. Solange der Strom aber klein gegen den Sättigungsstrom des Kontakts ist, werden die Konzentrationen nur geringfügig beeinflußt, so daß man weiterhin mit den Gleichgewichtskonzentrationen rechnen kann:

$$p(0) = p_A \qquad p(L) = p_K$$

Eine Lösung des Systems Gl.8 und Gl.10 kann für den raumladungsfreien Fall $\rho(x) = 0$ sofort angegeben werden. Dann wird $E = \text{const} = U/L$. Daher gilt das

Ohmsche Gesetz für alle Spannungen. Dieser Fall liegt für $p(0) = p(x) = p(L)$, also für neutrale Kontakte vor.

Mit injizierenden Elektroden ist das System für zwei Grenzfälle lösbar:

a) Bei kleiner Spannung

$$U << \frac{k\,T}{e} \ln\frac{p(L)}{p(0)}$$

unterscheidet sich das Potential im Halbleiter nur wenig von seinem Gleichgewichtswert im stromlosen Zustand. Daher wird die Verteilung der Raumladungen und freien Ladungsträger durch die angelegte Spannung nur unwesentlich beeinflußt, so daß das Ohmsche Gesetz gilt.

b) Bei großer Spannung

$$U >> \frac{k\,T}{e} \ln\frac{p(L)}{p(0)}$$

ist für Anreicherungsrandschichten der Diffusionsanteil vernachlässigbar, wenn deren Dicke klein gegen den Elektrodenabstand ist. Grundsätzlich darf die Diffusion nur vernachlässigt werden, wenn überall der Feldstrom groß gegen den Diffusionsstrom ist.

$$i \approx - e\,\mu\,p(x)\,\varphi'(x) >> |e\,D\,p'(x)| \qquad (13)$$

In Anreicherungsrandschichten ist diese Bedingung

wegen der großen Konzentrationsgradienten nicht erfüllt, so daß man in diesem Bereich

$$\varphi(0) - \varphi(x) < \frac{k\,T}{e}$$

falsche Werte erhalten kann. Auf die Kennlinie des ganzen Halbleiters ist aber der Einfluß gering, weil die Anreicherungsrandschicht wegen der großen Ladungsträgerkonzentration nur einen geringen Teil des Gesamtwiderstands liefert.

Wenn die Diffusion nicht berücksichtigt wird, erhält man aus Gl.8 nach Division durch (x)

$$\frac{i}{\sigma(x)} = \frac{i}{e\,\mu\,p(x)} = -\varphi'(x) \qquad (14)$$

Die Ableitung nach dx ergibt

$$\varphi''(x) = -\frac{i}{e\,\mu}\,\frac{-p'(x)}{p^2(x)} \qquad (15)$$

Aus Gl.10 und Gl.11 erhält man die weitere Gleichung

$$-\varphi''(x) = \frac{f(p(x))\,e}{\varepsilon\,\varepsilon_o} \qquad (16)$$

Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt

$$\frac{i}{e\,\mu}\,\frac{p'(x)}{p^2(x)} = -\frac{f(p(x))\,e}{\varepsilon\,\varepsilon_o} \qquad (17)$$

Trennung der Variablen

$$dx = - \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e^2 \mu} \frac{i}{f(p(x))} \frac{dp(x)}{p^2(x)} \tag{18}$$

und Integration ergibt Gl.19 .

$$L = \int_0^L dx = - \frac{i}{e \mu} \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{e} \int_{p_A}^{p_K} \frac{dp}{p^2(x) f(p(x))} \tag{19}$$

Durch Multiplikation von Gl.18 mit

$$- \varphi'(x) = \frac{i}{e \mu p(x)} \tag{20}$$

erhält man

$$- \varphi'(x) dx = - \left(\frac{i}{e \mu} \right)^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e} \frac{dp}{p^3(x) f(p(x))} \tag{21}$$

Durch Integration ergibt sich Gl.22 .

$$U = - \int_{\varphi_A}^{\varphi_K} \varphi'(x) dx$$

$$= - \left(\frac{i}{e \mu} \right)^2 \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e} \int_{p_A}^{p_K} \frac{dp}{p^3(x) f(p(x))} \tag{22}$$

Durch Integration der Gln.19 und 22 lassen sich die Kennlinien berechnen, wenn die Funktion

$\rho(x)/e = f(p(x))$ bekannt ist.

Zwei Fälle seien hier behandelt:

a) ein haftstellenfreier Halbleiter

b) ein Halbleiter mit Fallen einer diskreten Tiefe, die im Gleichgewicht mit den freien Ladungsträgern stehen.

a) Ein Halbleiter enthält auch ohne Ladungsträgerinjektion eine Gleichgewichtskonzentration p_o von freien Defektelektronen, die durch negative Ladungen neutralisiert sind und deshalb nicht zur Raumladung beitragen. Im haftstellenfreien Halbleiter ist

$$\frac{\rho(x)}{e} = p(x) - p_o \qquad (23)$$

Wie schon in der qualitativen Vorbetrachtung erwähnt wurde, sind drei verschiedene Spannungsbereiche zu unterscheiden, für die die Ergebnisse der Integration in Tab.1 (STÖCKMANN <45>) zusammengefasst sind. Die so erhaltene Kennlinie ist schematisch in Abb.9 (ausgezogene Linie) dargestellt.

Abb.9 Kennlinie eines Halbleiters

——— haftstellenfrei

------- mit Haftstellen

Bedingung für p(L)	i	Bedingung für U
$p(L)-p_o \ll p_o \ll p_f$	$e\,\mu\,p_o\,\frac{U}{L}$	$\frac{U}{U_o} \ll 1$
$p_o \ll p(L) \ll p_A$	$\frac{9}{8}\,\mu\,\varepsilon\,\varepsilon_o\,\frac{U^2}{L^3}$	$1 \ll \frac{U}{U_o} \ll \frac{p_A}{p_o}$
$p(L) \approx p_A$	$e\,\mu\,p_A\,\frac{U}{L}$	$\frac{p_A}{p_o} \ll \frac{U}{U_o}$

$$\text{mit } U_o = \frac{e\,p_o\,L^2}{2\,\varepsilon\,\varepsilon_o} \qquad (24)$$

Tab.1 Kennlinie eines haftstellenfreien Halbleiters

b) Für Halbleiter, die Fallen enthalten, sei hier nur der einfachste Fall einer diskreten Fallentiefe behandelt. Es wird angenommen, daß das Gleichgewicht der Haftstellen mit den freien Ladungsträgern durch das Massenwirkungsgesetz

$$F^+ \rightleftharpoons p + F^o$$

beschrieben wird:

$$K_F = \frac{p\,F^o}{F^+} \qquad (25)$$

mit K_F = Gleichgewichtskonstante

F^+ = Konzentration der besetzten Fallen

F^o = Konzentration der leeren Fallen

p = Konzentration der Löcher

Daraus folgt mit konstanter Gesamtzahl der Fallen

$F = F^+ + F^\circ$

$$F^+ = \frac{p\,F}{K_F + p} \tag{26}$$

Da auch die Konzentration der Defektelektronen im ungestörten Halbleiter im Gleichgewicht mit Fallen steht, erhält man aus Gl.17 für die Raumladungsdichte, die sich aus den freien Ladungsträgern und den besetzten Fallen zusammensetzt:

$$\frac{\rho(x)}{e} = f(p(x)) = p + F^+ - p_o - F_o^+$$

$$= \frac{p^2 + K_F\,p + F\,p}{K_F + p} - \frac{p_o^2 + K_F\,p_o + F\,p_o}{K_F + p_o} \tag{27}$$

mit F_o^+ = Gleichgewichtskonzentration der besetzten Fallen

p_o = Gleichgewichtskonzentration der Defektelektronen

Die Integration der Gln.19 und 22 mit der Raumladung nach Gl.27 wird hier auf die in der Gleichung enthaltenen Grenzfälle beschränkt, für die die Ergebnisse in Tab.2 zusammengefasst sind. Die so erhaltene Kennlinie ist in Abb.9 gestrichelt dargestellt.

Bedingung für p(L)	i	Bedingung für U
$p(L) \approx p_o$	$e\,\mu\,p_o\,\frac{U}{L}$	$\frac{U}{U_o} \ll \frac{F + K_F}{K_F}$
$p_o \ll p(L) \ll K$	$\frac{9}{8}\frac{K_F}{F + K_F}\mu\varepsilon\varepsilon_o\frac{U^2}{L^3}$	$\frac{F + K_F}{K_F} \ll \frac{U}{U_o} \ll \frac{F}{p_o}$
$F \ll p(L) \ll p_A$	$\frac{9}{8}\mu\varepsilon\varepsilon_o\frac{U^2}{L^3}$	$\frac{F}{p_o} \ll \frac{U}{U_o} \ll \frac{p_A}{p_o}$
$p(L) \approx p_A$	$e\,\mu\,p_A\,\frac{U}{L}$	$\frac{U}{U_o} \gg \frac{p_A}{p_o}$

Tab.2 Raumladungsbegrenzter Strom in einem Halbleiter, der Haftstellen einer diskreten Tiefe enthält

Bei kontinuierlicher Verteilung der Fallen steigt der Strom steiler als quadratisch mit der Spannung (SILINSH, TAURE <46>). Es gilt aber weiterhin

$$i \sim \frac{U^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad \text{mit } m \geq 1 \tag{28}$$

Durchschlag und Kontaktsättigung sind in der Diskussion noch nicht berücksichtigt. Sie können prinzipiell an jeder Stelle der Kennlinie auftreten.

Der Durchschlag ist ein Stromanstieg, der auftritt, wenn die Spannungsfestigkeit des Halbleiters oder Isolators überschritten wird. Dabei wird der Halbleiter im allgemeinen zerstört.

Bei großer Stromstärke ist es möglich, daß das Metall nicht genug Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, um die Konzentration nahe bei der Gleichgewichtskonzentration zu halten; damit ist eine der Voraussetzungen, unter denen die Kennlinien berechnet wurden, nicht mehr erfüllt. Da der Strom durch den Halbleiter nicht größer als der Strom werden kann, den die Elektrode maximal in den Halbleiter injizieren kann, führt die Kontaktsättigung dazu, daß auch bei weiterer Erhöhung der Spannung die Stromstärke nicht mehr steigt.

3. Experimentelles

3.1. Optischer Aufbau

Die von PETERMANN <5> beschriebene Apparatur wurde so weiterentwickelt, daß die gleichzeitige Messung der Photoleitfähigkeit, des Fluoreszenzanregungs- (FA-) spektrums und der Anregungsintensität möglich ist(s. Abb.10).

Als Lichtquelle wurde eine Xenonhochdrucklampe Osram XBO 450 W im Zeiss-Gehäuse LX501 mit Siemens-Netzteil und Zündgerät ZX501 verwendet. Zur Absorption der Wärmestrahlung wurde das Licht durch einen Wasserfilter auf den Eintrittsspalt eines Prismen-Doppelmonochromators der Firma Leiss abgebildet. Der Austrittsspalt des Monochromators wurde mit einer Quarzlinse auf die Probe in der Küvette abgebildet.

Das Fluoreszenzlicht der Probe wurde mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers 1P28 gemessen. Das Anregungslicht wurde dazu mit einem Kantenfilter Schott KV418 ausgefiltert.

Um die Intensität des Anregungslichts zu messen, wurde zwischen Monochromator und Linse mit Hilfe einer Suprasilplatte als Strahlteiler ein Teil davon ausgeblendet und mit einem Quantenzähler registriert. Dieser bestand aus einer RhodaminB-Lösung und einem

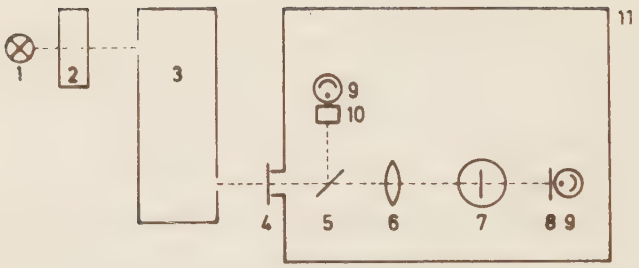


Abb.10 optischer Aufbau

1 Xe-Lampe XBO 450W

2 Wasserfilter

3 Leiss-Prismendoppelmonochromator

4 Photoverschluß

5 Suprasilplatte als Strahlteiler

6 Quarzlinse

7 Messzelle

8 Kantenfilter KV 418

9 Photomultiplier 1P28

10 1 cm Blockküvette mit RhodaminB-Lösung

11 Faradaykäfig

Photomultiplier 1P28 (MELHUISH<47> ,YGUERBIDE<48>). Die Wellenzahlabhängigkeit des Anregungslichts ist in Abb.11 dargestellt.

Zur Kalibrierung des Quantenzählers wurde anstelle der Meßzelle eine Küvette mit Ferrioxalat-Aktinometerlösung (PARKER<49 >, HATCHARD und PARKER <50>, DEMAS

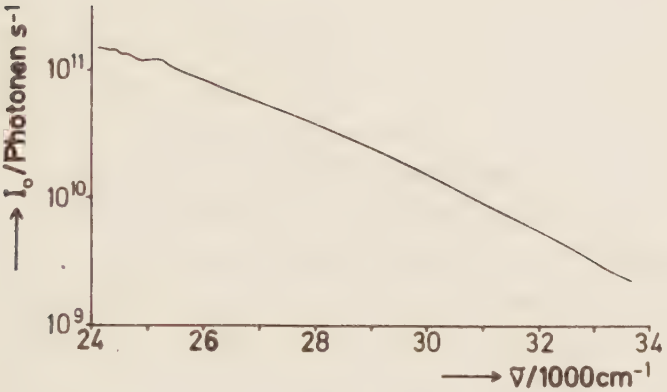


Abb.11 spektrale Anregungsintensität

et al.<51>) in den Strahlengang gebracht. Die Kaliumoxalatoferratlösung zersetzt sich photochemisch mit bekannter Quantenausbeute. Das dabei entstehende Fe(II) wurde anschließend spektralphotometrisch als Phenanthrolinkomplex bestimmt und daraus mit der bekannten Belichtungszeit die Intensität in Einstein/s berechnet. Aus der gemessenen Extinktion der Fe-Phenanthrolin-Komplexlösung erhält man die Lichtintensität I_o nach

$$I_o = \frac{E\ v\ \varepsilon}{d\ Q\ t} \qquad (28)$$

E = Extinktion

v = Volumen der Lösung

ε = Extinktionskoeffizient des Komplexes

ε = 11100 bei λ = 510 nm

Q = Quantenausbeute

t = Belichtungszeit

d = Schichtdicke = 1 cm

Gleichzeitig wurde der der Intensität proportionale Anodenstrom des Multipliers mit der RhodaminB-Küvette gemessen. So erhält man eine Empfindlichkeit des Quantenzählers von

$$5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Einstein}}{\text{A s}}$$

Mit der zur Messung verwendeten Spaltbreite von 0.05 mm floß bei 25000 cm^{-1} durch den Quantenzähler ein Anodenstrom von ca. 4 nA . Das entspricht einer Anregungsintensität von 2 10^{-13} Einstein s^{-1} oder 1.2 10^{11} Photonen s^{-1}.

Vom Monochromatoraustrittsspalt an ist die Apparatur durch einen Faraday-Käfig aus mattschwarz lackiertem Al-Blech gegen elektromagnetische Störungen und außerdem gegen Fremdlicht abgeschirmt. In der Lichteintrittsöffnung ist ein Photoverschluß angebracht. Im unteren Teil befindet sich eine Öffnung für die Messkabel. Ein Loch im oberen Teil für die Einleitung von Stickstoff war verschlossen, wenn kein N_2 benötigt wurde.

Die Wellenlängenskala des Monochromators wurde durch Vergleich mit einem Zeiss-Monochromator und

mit den Linien einer Hg-Niederdrucklampe kalibriert. Ein zehngängiges Potentiometer auf der Achse des Wellenlängenvorschubs wurde als Spannungsteiler geschaltet, dessen Ausgangsspannung auf den X-Eingang eines X-Y-Schreibers Siemens Kompensograph XY gegeben wurde. Der Spannungsteiler liefert eine der Prismenstellung des Monochromators proportionale Spannung. Anfang und Ende des gemessenen Bereichs wurden mit einem kurzen Spannungsstoß markiert, der dem Y-Signal überlagert wurde. Der Kontakt wurde durch einen Nocken auf der Antriebsachse des Monochromators betätigt. Der Wellenlängenvorschub wurde von einem Synchronmotor mit Schaltgetriebe angetrieben. Normalerweise wurde der gemessene Wellenzahlbereich von 24000 cm^{-1} bis 33000cm^{-1} in 20 Min durchlaufen. Einige Schichten waren so träge, daß ein langsamerer Durchlauf erforderlich war.

Für Blitzlichtmessungen wurde die Xe-Blitzröhre eines Stroboskops AEG LBS 251 an Stelle der Xenonlampe XBO 450W und des Monochromators vor die Lichteintrittsöffnung des Faraday-Käfigs gebracht. Das Gerät liefert Einzelblitze von 10 µs Dauer und Blitzfolgen bis zu 1000 Hz. Durch Unterbrechen des Strahlengangs wurde sichergestellt, daß die Stromstöße der Blitzlampe die elektrische Messung nicht stören.

3.2. Meßzelle

Die Vorversuche wurden in der von STORCH<6> beschriebenen Meßzelle durchgeführt. Für alle weiteren Messungen wurde ein Küvettenunterteil nach PETERMANN<5> mit einem neu konstruierten Oberteil benutzt.

Das Unterteil (Abb.12a,b) besteht aus einem Zylinder aus Quarzglas mit zwei gegenüberliegenden Suprasilfenstern und einem dritten, das gegen die beiden anderen um 30° versetzt ist (1). Seitlich ist ein Rohr (2) angesetzt, in das die aufzusublimierende Substanz eingefüllt werden kann. In den Boden sind zwei Stromdurchführungen (3) aus Pt eingeschmolzen, die über Bronzefedern die elektrische Verbindung zur Leiterplatte herstellen.

Das Küvettenoberteil (Abb.12c) aus Borosilikat-Glas enthält eine plangeschliffene Kühlfläche (4) mit Zu- und Ableitung für das Kühlmittel. Das Zuleitungsrohr ist als Vorratsbehälter für flüssigen Stickstoff erweitert (5). Daran befinden sich Ausdehnungsringe (6) zum Ausgleich der beim Einkühlen auftretenden thermischen Spannungen. Die Messzelle kann damit entweder auf der tiefsten erreichbaren Temperatur von ca. 120 K gehalten oder durch einen Strom von kaltem gasförmigem Stickstoff auf eine beliebige Temperatur zwischen 130 K und Zimmertemperatur gebracht

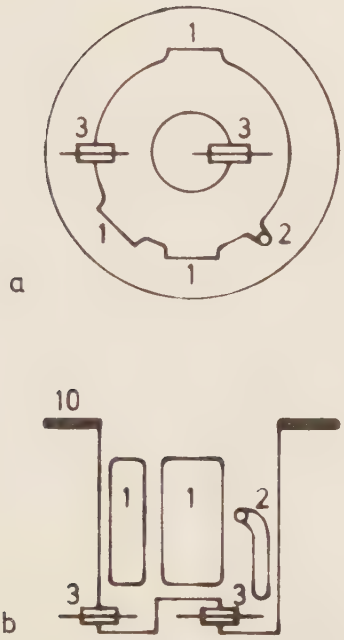


Abb12.a Küvettenunterteil von oben
b Küvettenunterteil von der Seite
Erklärung der Ziffern im Text

werden. Die Leiterplatte wurde mit Silicon-Schliffett auf dem Kühlfinger befestigt. Die Probe auf der Elektrodenplatte kann sowohl von der Vorderseite als auch durch die Leiterplatte belichtet werden. Für diesen Zweck ist eine entsprechende Aussparung (7)

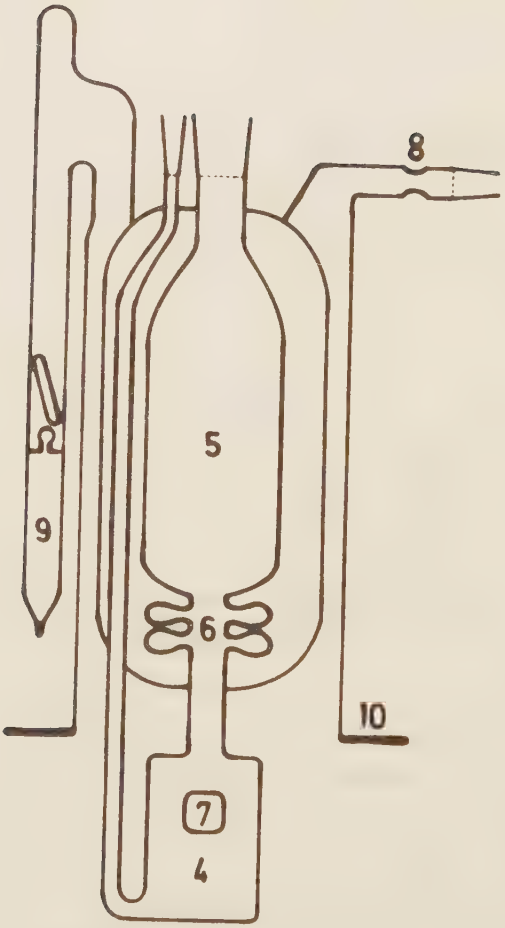


Abb.12c Küvettenoberteil

Die Einschmelzungen für das Thermoelement sind nicht eingezeichnet.

in der Kühlfläche vorgesehen. Im oberen Teil liegen die Stromdurchführungen für das Thermoelement, ein Pumpstutzen zum Abschmelzen (8) und ein Ansatz, an den Substanzampullen (9) angeschmolzen wurden, die später mit einem Magnetkern aufgeschlagen werden sollten.

Küvettenunter- und -oberteil waren über Planschliffe (10) verbunden, die mit einem im Hochvakuum entgasten Bienenwachs-Kolophonium-Gemisch (SIMON, SUHRMANN <52>) vakuumdicht verklebt waren.

Die Meßzelle hat ein Volumen von 550 ml.

3.3. Leiterplatte

In der Literatur sind zwei verschiedene Elektrodenanordnungen für Leitfähigkeitsmessungen an Halbleitern und Isolatoren beschrieben. In der Oberflächenzelle sind beide Kontakte auf einer Seite der Probe angebracht. Eine Belichtung ist durch den Elektrodenzwischenraum oder durch den Halbleiter möglich. Bei der Sandwich-Anordnung befindet sich die Probe zwischen den Elektroden. Eine Belichtung ist damit nur möglich, wenn eine Elektrode oder der Halbleiter selbst für die anregende Strahlung transparent ist. In der vorliegenden Arbeit wurde in der Oberflächenanordnung gemessen. Auf die Elektroden, die auf eine Trägerplatte aufgedampft sind, wurde der Kohlenwasserstoff als dünne Schicht im Hochvakuum bei einem Druck kleiner als 10^{-6} mbar aufsublimiert.

Auf eine 30 x 40 mm^2 große Suprasil-Platte ist aus Chrom ein Elektrodenraster in Form zweier ineinandergesteckter Kämme aufgedampft, s. Abb. 13. Auf einer Fläche von 11 mm Breite befinden sich 241 Linien mit 50 µm Abstand von Mitte zu Mitte. Bei einer Linienbreite von 10 - 15 µm ergibt sich ein Elektrodenabstand von 35 - 40 µm. Eine äußere Umrahmung war als Abschirmung geplant, erwies sich aber als unnötig. Die Elektrodenplatte wurde von der Firma Heidenhain, Traunreut,

hergestellt.

Gegenüber früher benutzten Leiterplatten mit 1 mm Elektrodenabstand (<5>, <6>) bietet die hier benutzte Platte eine Verbesserung der Empfindlichkeit durch die größere Zahl von Elektroden und deren kleineren Abstand.

Leiterplatten mit 1 mm Elektrodenabstand wurden in einer Aufdampfanlage selbst hergestellt und zwar mit zwei gegenüberliegenden Cr-Elektroden, mit einer Au- und einer Cr-Elektrode sowie mit zwei Au-Elektroden. Die Maske für die Cr-Cr-Platte wurde mit wasserfestem Filzstift gezeichnet und nach dem Aufdampfen in einer Rückflußapparatur (Abb.15) mit frisch destilliertem

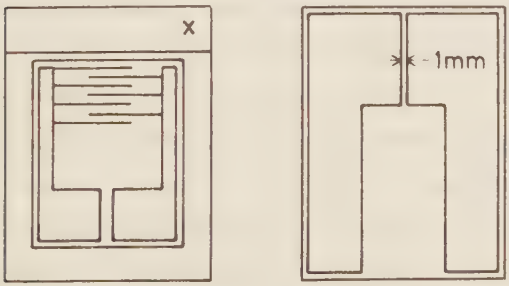


Abb.13 Leiterplatten

a) Kammgitterplatte x = Temperaturmeßstelle

Das Elektrodenraster ist nicht maßstabsgerecht.

b) Leiterplatte mit 1 mm Elektrodenabstand

Aceton-Chloroform-Gemisch abgewaschen. Für die Au-Cr- und Au-Au-Platten wurden aus V2A-Blech ausgeschnittene Schablonen benutzt.

3.4. Temperierung

Zur Messung der thermisch aktivierten Ströme wurden die Proben mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Damit wurden ca. 120 K erreicht. Siedender flüssiger Stickstoff verursacht aber elektrostatische Störungen der Leitfähigkeitsmessung, die sich als Rauschen äußern, das ein Vielfaches des Messwerts beträgt. Um die Leitfähigkeit bei tiefer Temperatur zu messen, wurde deshalb mit N_2-Gas gekühlt, das durch flüssigen Stickstoff geleitet wurde. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit wurden so ca. 130 K erreicht.

Zur Temperaturmessung an der Probe wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement durch eine Bronzefeder oberhalb der belichteten Stelle auf die Leiterplatte gedrückt (s. Abb.13). Die Vergleichslötstelle wurde in einem Eisbad außerhalb der Küvette auf $0^{\circ}C$ gehalten. Die Messlötstellen waren weich gelötet, während die Thermodrähte hart an die Wolframdrähte der Durchführung durch

das Glasoberteil der Küvette gelötet waren.

Die Thermospannung wurde bei temperaturabhängigen Messungen über ein abgeschirmtes Kabel auf den X-Eingang eines X-Y-Schreibers gegeben; die Eingangsempfindlichkeit betrug 0,3 mV/cm. Zur Bestimmung der Temperatur aus der Thermospannung wurden die für Kupfer-Konstantan tabellierten Werte <53> benutzt. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sowie bei 20°C zeigt das benutzte Thermoelement die in der Literatur angegebene Spannung.

Es wurde nicht geprüft, ob die Temperaturen an der Messstelle und der belichteten Fläche übereinstimmen, weil dabei das Thermoelement die Cr-Bahnen verkratzt hätte und damit die Leiterplatte zerstört worden wäre. Aus dem Aufbau des Kühlfingers ergibt sich aber, daß die zur Leitfähigkeitsmessung benutzte Stelle besonders bei Belichtung wärmer sein muß als die Stelle der Elektrodenplatte, über der die Temperatur gemessen wurde. Der Unterschied zwischen den 77 K des flüssigen Stickstoffs und den vom Thermoelement angezeigten 120 K entsteht durch den schlechten Wärmeübergang zwischen der Kühlfläche, der Leiterplatte und dem Thermoelement. Die wahre Temperatur der Leiterplatte ist so nicht meßbar. Bei temperaturabhängigen Messungen wird daher die Anzeige des Thermoelements angegeben, die nicht gleich der Temperatur der Schicht ist.

3.5. Vakuum

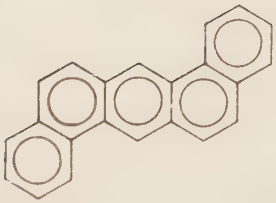
Die Messzelle wurde über einen Pumpstand evakuiert. Dieser bestand aus einer zweistufigen Ölrotationspumpe Edwards ED3 und einer Öldiffusionspumpe Edwards EO2 . Hinter der Diffusionspumpe sind eine wassergekühlte Dampfsperre umd zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen angebracht, zwischen denen sich die Messröhre eines Ionisationsvakuumeters Leybold Ionivac IM30 befindet. Die Küvette war über einen Schliff N29/42 mit dem Pumpstand verbunden. Der Druck im Vorvakuumteil wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsvakuumeter Leybold Thermovac 201 gemessen, dessen Ausgangsspannung auch benutzt wurde, um die Sicherheitsabschaltung der Diffusionspumpe zu steuern. Nach dem Evakuieren über Nacht wurde ein Enddruck von ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht.

Vor dem Evakuieren wurde die Küvette zweimal mit Stickstoff des Reinheitsgrades 5,0 (99,999 % N_2) gespült.

3.6. Substanzen

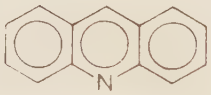
Alle Messungen wurden an Dibenz[a,h]anthracen (1,2,5,6-Dibenzanthracen, im folgenden DBA abgekürzt) (Rütgerswerke, Duisburg) das durch 250-maliges Zonenschmelzen gereinigt wurde, durchgeführt. Als letzter Reinigungsschritt, besonders zur Entfernung von Gasen, schloss sich die Sublimation auf die Leiterplatte an.

Zur Dotierung des Dibenzanthracens wurden die im Abb.14 zusammengestellten Substanzen verwendet: Iodbenzol, Tetracen, Acridin und 9,10-Dibromanthracen und außerdem Sauerstoff. Tetracen und Acridin standen in hoher Reinheit zur Verfügung.
Iodbenzol und Dibromanthracen wurden nach den Vorschriften in Organic Synthesis (<54>, <55>) hergestellt. Der Sauerstoff (Qualität für medizinische Zwecke) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

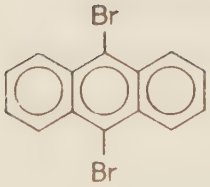


Dibenz[a,h]anthracen

Tetracen



Acridin



Dibromanthracen

Iodbenzol

Abb.14 Strukturformeln der verwendeten Verbindungen

3.7. Probenpräparation

Vor jedem Gebrauch wurden die Meßzelle und die Leiterplatte gereinigt. Das Küvettenunterteil wurde, nachdem die Kontaktfedern mit ihren Halterungen ausgebaut waren, in Chromschwefelsäure gelegt. Die Leiterplatte wurde in einer Rückflußapparatur (Abb.15) mehrere Stunden mit frisch destilliertem Aceton-Chloroform-Gemisch gespült. Das Küvettenoberteil wurde mit seinem Planschliff an ein Gefäß mit siedendem Chloroform angesetzt, das im oberen Teil kondensierte, so daß sich eine Reinigung im Rückfluß ergab.

Der Kohlenwasserstoff wurde bei weniger als 10^{-6} mbar auf die Leiterplatte aufgedampft. Mit dem von PETERMANN <5> und STORCH <6> benutzten seitlichen Ansatz am Küvettenunterteil erhält man keilförmige Schichten. Durch Ablösen läßt sich nachträglich eine mittlere Schichtdicke spektralphotometrisch bestimmen, aber nicht die Schichtdicke an einer bestimmten Stelle.

Da in dieser Arbeit auch die Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von der Dicke untersucht werden sollten, wurde ein spezielles Küvettenunterteil zum Aufdampfen konstruiert (Abb.16). Nach dem Aufdampfen wurde dieses Unterteil gegen das Meßunterteil ausgewechselt. Dazu mußte die Küvette belüftet werden. Nach den Ergebnissen von STORCH <6> läßt sich Sauer-

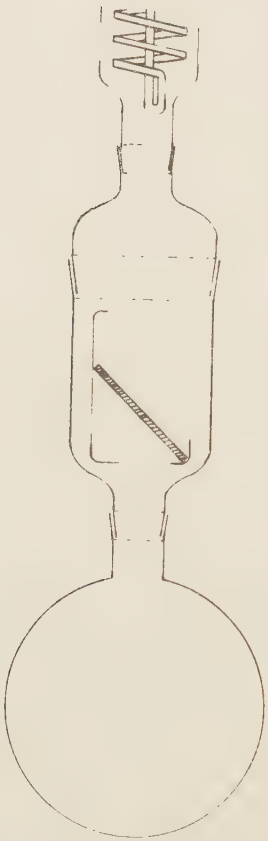


Abb.15 Rückflußapparatur zur Reinigung der Leiterplatte

stoff, der dabei an der Schicht adsorbiert wird, wieder abpumpen, so daß dadurch keine Verfälschung der Messung zu erwarten ist.

Das Aufdampfunterteil (Abb.16) besteht aus einem Glaszylinder, der mit einem Ende an das Küvettenoberteil angesetzt wird. Vom anderen Ende her ist der Meßkopf eines Schichtdickenmeßgeräts Inficon XTM so eingebaut, daß er sich 5 mm unterhalb der Leiterplatte befindet. Dabei ist er seitlich so versetzt, daß das Elektrodenraster frei bleibt. Unterhalb des Kühlfingers befindet sich ein kegelförmiger Ansatz, in den der Kohlenwasserstoff eingefüllt wurde.

Mit dieser Anordnung wurde eine gleichmäßige Schichtdicke auf der Leiterplatte und auf dem Messkristall erreicht. Messkristall und Leiterplatte waren während des Aufdampfens auf Zimmertemperatur. Auf Stickstoffkühlung während des Aufdampfens wie bei früheren Arbeiten mußte verzichtet werden, damit der Kohlenwasserstoff unter denselben Bedingungen auf die Leiterplatte wie auf den Schwingquarz des Schichtdickenmessgeräts, der sich nur mit Wasser kühlen läßt, aufgedampft wird. Die höhere Temperatur der Leiterplatte bietet außerdem den Vorteil, daß Gase, die im Kohlenwasserstoff eingeschlossen sind, abgepumpt und nicht in die Schicht eingebaut werden. Der Substanzansatz wurde so erhitzt, daß das Schichtdickenmessgerät

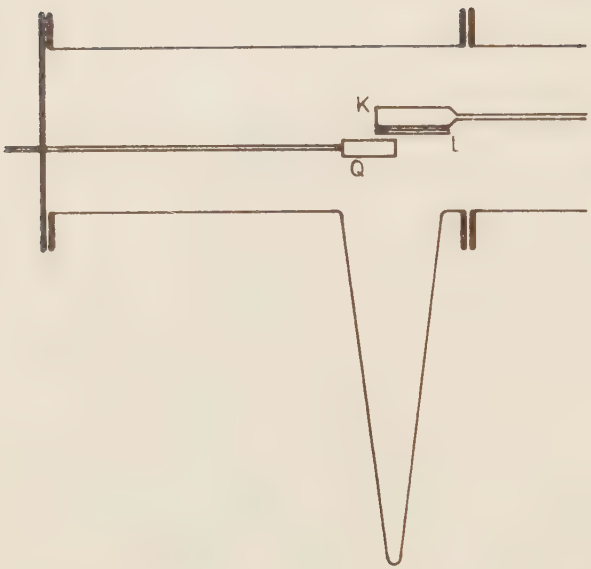


Abb.16 Aufdampfzelle

K = Kühlfläche des Küvettenoberteils

L = Leiterplatte

Q = Meßkopf des Schichtdickenmeßgeräts

eine Aufdampfrate zwischen einem und 50 nm/s anzeigte. Die Anzeige des Schichtdickenmessgeräts wurde an einigen speziell dafür hergestellten Schichten nach der Ablösemethode (PERKAMPUS <18>) überprüft. Dafür mußte eine kleinere Trägerplatte verwendet werden,

weil die Leiterplatte im Bereich der Anschlüsse vom Messkopf verdeckt wurde.

Das Schichtdickenmeßgerät besteht aus einem Quarzoszillator, dessen Kristall mit der Probensubstanz bedampft wird und dadurch seine Resonanzfrequenz ändert (MILLER, BOLEF <56>). Durch Vergleich mit der konstanten Frequenz eines zweiten Oszillators wird die aufgedampfte Masse nach einem vom Hersteller fest eingebauten Programm berechnet und die Schichtdicke digital angezeigt. Als Dichte der Schicht wurde die Dichte des kristallinen DBA (1,30 g cm^{-3} nach DAVIS und GOTTLIEB <57>) verwendet.

Während des Aufdampfens war die Küvette horizontal am Pumpstand angebracht. Danach wurde sie in vertikale Lage geschwenkt und das Messunterteil angesetzt. Um zu prüfen, ob die Leiterplatte Kontakt hat, wurde eine Rechteckspannung an die Anschlüsse gelegt. Mit dem Elektrometer im Ladungsbereich wurde die Aufladung der Elektrodenplatte auf einem Oszilloskop dargestellt. Bei einwandfreiem Kontakt mußte sich eine Rechteckkurve ergeben. Nach Evakuieren über Nacht zeigte das Ionisationsvakuumeter regelmäßig weniger als $5 \cdot 10^{-7}$ mbar an, und die Küvette wurde abgeschmolzen.

Die flüchtigen Dotierungsstoffe O_2 und Iodbenzol wurden in Aufschlagampullen zugegeben. So konnte dieselbe Schicht nacheinander im Hochvakuum, mit

Sauerstoff und nach erneutem Evakuieren mit Iodbenzol dotiert vermessen werden.

Zum Füllen wurden die Sauerstoffampullen an den Pumpstand angesetzt und dieser mit Sauerstoff gespült. Nach Abpumpen auf den gewünschten Druck wurden die Ampullen abgeschmolzen.

Die Iodbenzolampullen wurden nach folgendem Verfahren mit einer bekannten Menge gefüllt, s. Abb.17: Ein Vorratsgefäß V und die zu füllende Ampulle A sowie ein Rundkolben zur Volumenvergrößerung wurden zusammengesetzt, evakuiert und vom Pumpstand abgeschmolzen (Abschmelzstelle 1 in Abb.17); dabei wurde das Iodbenzol mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach Temperaturausgleich mit der Umgebung wurde das Vorratsgefäß abgeschmolzen (2). Dann wurde die Ampulle eingekühlt und ebenfalls abgeschmolzen (3). Die Menge an Iodbenzol wurde aus der Dampfdichte bei Zimmertemperatur und dem Volumen der Apparatur berechnet.

Die übrigen Dotierungsstoffe wurden in einem bekannten Massenverhältnis mit dem DBA im Vakuum zusammengeschmolzen und wie bei PETERMANN <5> beschrieben aufgedampft, weil hier die Schichtdicke keine Rolle spielte.

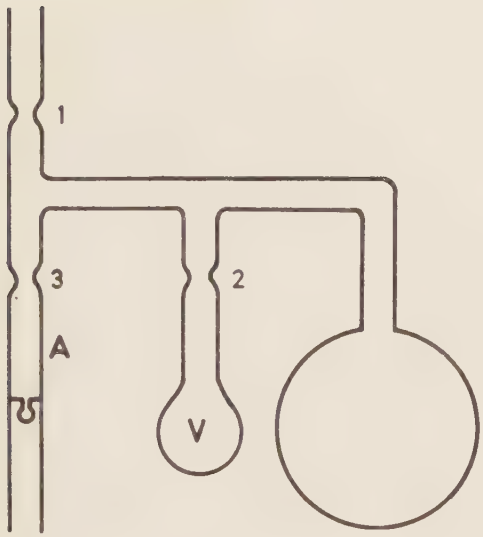


Abb.17 Apparatur zur Iodbenzoldosierung
Die Zahlen bezeichnen die Reihenfolge des Abschmelzens.

3.8. Messverstärker

Als Meßverstärker für die Strommessungen diente ein Digitalelektrometer Keithley 616 . Die Eingangsstufe des Geräts ist ein Operationsverstärker (OpAmp) mit MOSFET-Eingang. Im Spannungsbereich arbeitet der OpAmp als Stromverstärker mit der Spannungsverstärkung 1. Der Eingangswiderstand ist größer als $2 \cdot 10^{14}$ Ohm. Im Strom- und Ladungsbereich ist ein Widerstand bzw. ein Kondensator in die Gegenkopplung geschaltet, so daß die Ausgangsspannung proportional zum Eingangsstrom bzw. zur Ladung ist. Der Messwiderstand ist zwischen 10 und 10^{11} Ohm umschaltbar. Am Ausgang des Elektrometerverstärkers liegt ein elektronischer Messbereichsumschalter und die digitale Anzeige. Die Nachweisgrenze des Geräts beträgt $5 \cdot 10^{-16}$ A .

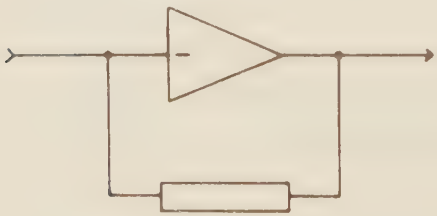


Abb.18 Prinzipschaltbild des Elektrometerverstärkers im Strombereich

Das Fluoreszenzlicht der Probe wurde mit einem Quantenphotometer PAR 1140 gemessen. Das Gerät besteht aus der Hochspannungsversorgung für den Photomultiplier und dem Verstärker mit Anzeigeinstrument. Ein Photon, das ein Elektron aus der Photokathode des SEV löst, verursacht an der Anode einen Stromstoß bekannter Länge und Amplitude. An der Form des Stromstoßes erkennt der Vorversträker das Photon und gibt einen genormten Impuls ab, der dann weitervearbeitet wird. Dieses Verfahren hat gegenüber der Gleichstromverstärkung des Anodenstroms den Vorteil, daß das Rauschen der Dynoden geringeren Einfluß auf das Messergebniss hat.

Der Anodenstrom des SEV, der zur Messung der Anregungsintensität verwendet wurde, wurde mit einem Keithley 427 Current Amplifier verstärkt. Das Gerät gibt eine dem Eingangsstrom proportionale Spannung ab. Der empfindlichste Messbereich ist 10^{-11} A/V. Die Anstiegszeit ist zwischen 10 µs und 0.3 s einstellbar. Der Current Amplifier wurde auch benutzt, um die Kurzzeitphotoströme zu verstärken, für die das Elektrometer zu langsam ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

Es wurden Aufdampfschichten zwischen 30 und 1730 nm Schichtdicke vermessen. Dickere Schichten zeigten so starkes Rauschen, daß sie nicht messbar waren. Die Schichten waren polykristallin und zeigten im Polarisationsmikroskop keine Orientierung. Abgesehen von kinetischen Messungen wurde im photostationären Zustand, d.h. bei Dauerbelichtung gemessen.

Die Photoaktionsspektren und Abklingkurven verschiedener Schichten sind qualitativ reproduzierbar. Die Absolutwerte der Stromstärke schwanken jedoch von Schicht zu Schicht um ein bis zwei Zehnerpotenzen. Die Ursache für diese Schwankungen sind vermutlich in den von Versuch zu Versuch unterschiedlichen Schichtstrukturen zu suchen, die sich bei dieser Technik nicht vermeiden lassen. Auch verändern sich die Schichten noch lange nach der Herstellung durch Rekristallisationsvorgänge, die mit bloßem Auge daran erkennbar sind, daß die anfänglich klaren Filme trüb werden. Diese Veränderung bewirkt auch eine nicht reproduzierbare Änderung der Leitfähigkeit.

Die für verschiedene undotierte Schichten bei 90 V und 24900 cm^{-1} gemessenen Photoströme sind in Abb.19 dargestellt. Die Stromstärke ist bei konstanter Spannung und Anregungswellenzahl proportional zur

Intensität des anregenden Lichts. Der Dunkelstrom, der sich erst nach mehreren Tagen bei konstanter Spannung einstellt, liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Elektrometers.

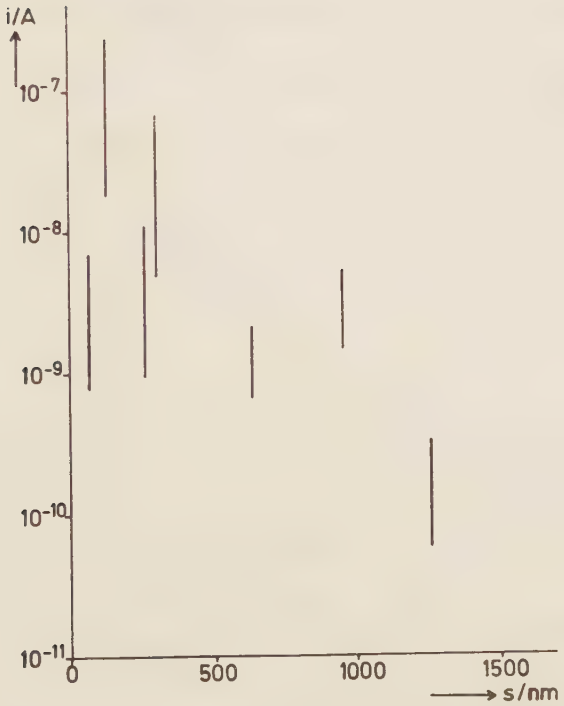


Abb.19 Photoströme verschiedener Schichten bei 90 V, 24900 cm^{-1} und $1.2 \cdot 10^{11}$ Photonen / s

4.1. Reine Schichten

4.1.1. Wellenzahl- und Schichtdickenabhängigkeit

Die bereits von PETERMANN <5> und STORCH<6> festgestelllte Übereinstimmung der Photoaktionsspektren $i(\tilde{\nu})$ mit den Absorptionsspektren wurde auch mit der hier verwendeten empfindlicheren Leiterplatte und den geänderten Aufdampfbedingungen gefunden (Abb.20). Bei Belichtung durch die Elektrodenplatte trifft dieses Ergebnis für alle Schichten zu. Belichtet man dagegen von der Vakuumseite her, so stimmen die

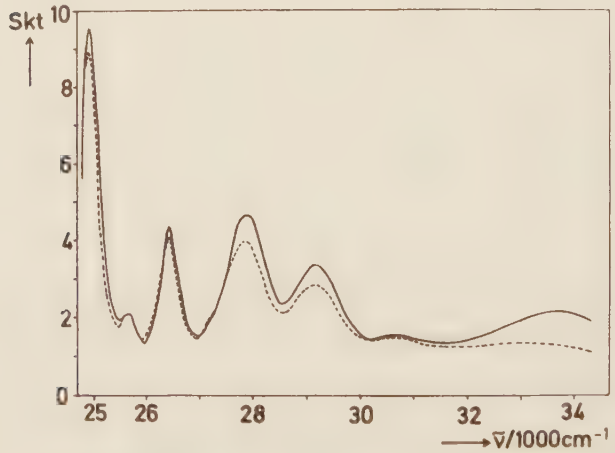


Abb.20 ——— Photoaktionsspektrum
------ Fluoreszenzanregungsspektrum
einer 30 nm dicken Schicht,
nicht auf konstante Anregung korrigiert

Spektren nur für Schichten überein, die dünn gegen die Eindringtiefe des anregenden Lichtes sind. Das Photoaktionsspektrum einer dicken Schicht ist gegenüber dem Absorptionsspektrum gestaucht. Außerdem entspricht ein Maximum der Extinktion einem Minimum der Leitfähigkeit. Zur Verdeutlichung dieses Effekts sind in Abb.21 die Photoaktionsspektren von DBA-Filmen unterschiedlicher Schichtdicke wiedergegeben.

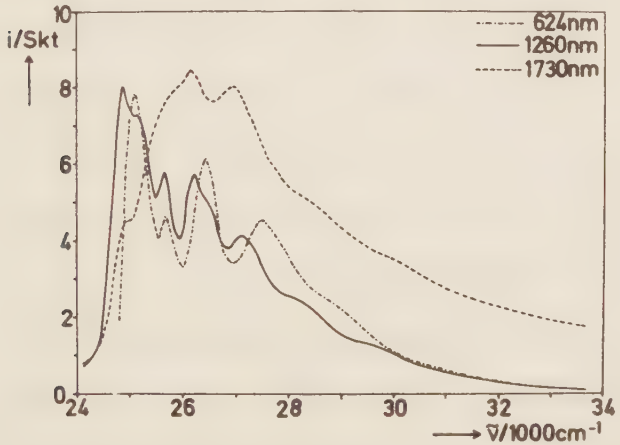


Abb.21 Photoaktionsspektren verschieden dicker Schichten bei Belichtung von der Vakuumseite
Die große Stromstärke am kurzwelligen Ende des Spektrums der 1730 nm-Schicht entsteht dadurch, daß die vorher bei größerer Wellenzahl und Intensität angeregte Leitfähigkeit noch nicht abgeklungen ist.

Diese Ergebnisse lassen sich mit folgendem Modell der Anregung erklären:
Die absorbierte Anregungsenergie kann im organischen Festkörper als Exciton wandern. Die Excitonen können strahlend (Lumineszenz) oder strahlungslos desaktiviert werden. An einer Störstelle kann ein Exciton zu beweglichen Ladungsträgern dissoziieren.

Da die Schicht dünn gegen den Elektrodenabstand ist, wird sie gleichmäßig vom elektrischen Feld durchsetzt. Der Unterschied in den Spektren dicker Schichten bei Belichtung durch die Leiterplatte oder durch die Schicht zeigt, daß der Strom in der Grenzfläche zur Leiterplatte fließt, daß also die Excitonen an der Oberfläche dissoziieren. Das Photoaktionsspektrum folgt bei Belichtung durch die Leiterplatte dem Absorptionsspektrum auch bei sehr dicken Schichten, in denen, wie das Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt, das Licht fast vollständig absorbiert wird. Daraus ergibt sich, daß der Diffusionsweg der Excitonen klein gegen die Eindringtiefe des Lichts ist. Das breite Absorptionsmaximum bei 33000 cm^{-1}, das nach PERKAMPUS <58> der ß-Bande entspricht, ist im Photoaktionsspektrum der 30 nm-Schicht besser erkennbar als im FA-Spektrum. Das zeigt, daß ein großer Teil des Anregungslichts bei dieser Wellenzahl auf einer Tiefe von 30 nm absorbiert wird und daß die Excitonen

eine Reichweite kleiner als 30 nm haben.

Die Übereinstimmung zwischen dem Absorptions- und dem Photoaktionsspektrum zeigt, daß der CT-Zustand entweder nicht erreicht wurde, d.h. daß er höher als 33000cm^{-1} liegt, oder daß die Eigenleitung klein gegen die Störstellenleitung ist, so daß sie nicht gemessen wurde. Der CT-Zustand kann zu zwei beweglichen Ladungsträgern dissoziieren, die zu den Elektroden abfließen können. Daher ist eine Eigenleitung auch mit sperrenden Kontakten möglich. Bei der Störstellenleitung bleibt dagegen eine Ladung ortsfest an dem Kristalldefekt gebunden, ein Gleichstrom ist daher nur möglich, wenn die Elektroden Ladungsträger injizieren. Außerdem weist die Strom-Spannungs-Kennlinie (Kap. 4.1.2) darauf hin, daß die Kontakte Ladungträger injizieren.

Bei Belichtung einer dicken Schicht von der Vakuumseite erreichen bei niedrigem Absorptionskoeffizient mehr Excitonen die den Elektroden zugewandte Oberfläche als bei hohem. Unter der Voraussetzung, daß die Excitonenreichweite gegen null geht, läßt sich der Absorptionskoeffizient im Leitfähigkeitsmaximum berechnen. Der Anteil des Anregungslichts, der die den Elektroden zugewandte Grenzfläche der Schicht erreicht, ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben:

$$I = I_o \, 10^{-\varepsilon c s} \tag{29}$$

Im Festkörper verwendet man zweckmäßig statt des dekadischen Extinktionskoeffizienten den Absorptionskoeffizienten ß .

$$I = I_o \, e^{-ß s} \tag{30}$$

Die Stromdichte ist proportional zu der Lichtmenge, die nahe der Grenzfläche absorbiert wird, also proportional zur ersten Ableitung des Lambert-Beer'schen Gesetzes nach der Schichtdicke:

$$i \sim \frac{dI}{ds} = - I_o \, ß \, e^{-ß s} \tag{31}$$

Im Maximum der Stromdichte ist die erste Ableitung von i nach der Absorptionskonstante ß gleich null. Somit folgt

$$\frac{di}{dß} \sim \frac{d^2 I}{ds \, dß} = - I_o \, (1 - ß s) \, e^{-ß s} = 0 \tag{32}$$

Für eine Schichtdicke von s ≈ 900 nm fällt das so erhaltene Maximum der Stromdichte mit dem langwelligsten Extinktionsmaximum (24900 cm^{-1}) zusammen. Aus dem Klammerausdruck erhält man dann den Absorptionskoeffizienten

$$ß = \frac{1}{s} = 11 \cdot 10^3 \; cm^{-1}$$

Der so bestimmte Absorptionskoeffizient stimmt ungefähr mit der Abschätzung aus den FA-Spektren überein, ist jedoch kleiner als die Ergebnisse, die die Absorptionsspektren einiger bei Zimmertemperatur hergestellter Filme lieferten. Der von PERKAMPUS <58> angegebene Wert, der an unter Stickstoffkühlung aufgedampften Schichten durch Transmissionsmessungen bestimmt wurde, ist noch kleiner. Mit einer Schicht, die unter Stickstoffkühlung aufgedampft worden war, wurde diese Messung wiederholt. Dabei wurde etwa der gleiche Absorptionskoeffizient gefunden wie von PERKAMPUS. Die verschiedenen gemessenen Absorptionskoeffizienten sind in Tab.3 zusammengefasst.

	β / 10^3 cm^{-1}
Perkampus <58>	118
unter N_2-Kühlung aufgedampft	102
Photoaktionsspektrum	11
Absorptionsmessung an Filmen, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurden	32 -39

Tab.3 Nach verschiedenen Methoden ermittelte Absorptionskoeffizienten des DBA bei 24900 cm^{-1}

Eine Aufdampfschicht ist im allgemeinen nicht vollkommen klar, sondern streut das Licht, so daß die in Transmission gemessenen Extinktionen nicht nur durch Absorption verursacht werden. Um die wahre Extinktion zu bestimmen, muß man die Streuextinktion subtrahieren. Diese ist nach PERKAMPUS <18> proportional $\tilde{\nu}^n$ und kann so aus den unterhalb der Absorptionskante gemessenen Werten extrapoliert werden, wenn man doppelt logarithmisch auswertet. Diese Streukorrektur ergab keine sinnvollen Ergebnisse. Deshalb wurde als vereinfachte Korrektur die Extinktion unterhalb der langwelligsten Absorptionsbande subtrahiert.

Durch Licht kleinerer Wellenzahl, das von DBA nicht absorbiert wird, konnte die Leitfähigkeit auch bei größerer Intensität (weit geöffneter Spalt) nicht angeregt werden.

4.1.2. Spannungsabhängigkeit

Die Spektren wurden mit einer Polarisationsspannung von 90 V aufgenommen, was bei 40 µm Elektrodenabstand einer mittleren Feldstärke von $2{,}25 \cdot 10^6$ V/m entspricht. Um die Spannungsabhängigkeit zu bestimmen, wurde bei einer Anregungswellenzahl von 24900 cm^{-1} (langwelligstes Absorptionsmaximum) die Spannung von 15 bis 500 V variiert. Mit der Kammgitterelektrodenplatte folgt die Stromstärke, wie aus Abb.22 zu ersehen ist, nicht dem Ohm'schen Gesetz. Unabhängig von der Schichtdicke und der Dotierung gilt $I \sim U^n$ mit $n = 2 \pm 0.2$. Oberhalb einer Spannung U_f, die für ein und dieselbe Schicht reproduzierbar ist und von Schicht zu Schicht zwischen 400 und 750 V variiert, steigt die Stromstärke bei einer kleinen Spannungsvergrößerung um mehrere Zehnerpotenzen. Um weder die Leiterplatte noch den Messverstärker zu beschädigen, wurde dann sofort die Stromversorgung ausgeschaltet. An der Schicht war keine sichtbare Veränderung zu erkennen und sie zeigte bei erneuter Messung reproduzierbares Verhalten.

Für die Platte mit 1 mm Elektrodenabstand wurde im Bereich von 100 bis 600 V ein linearer Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie gefunden (Abb.23).

Diese Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie

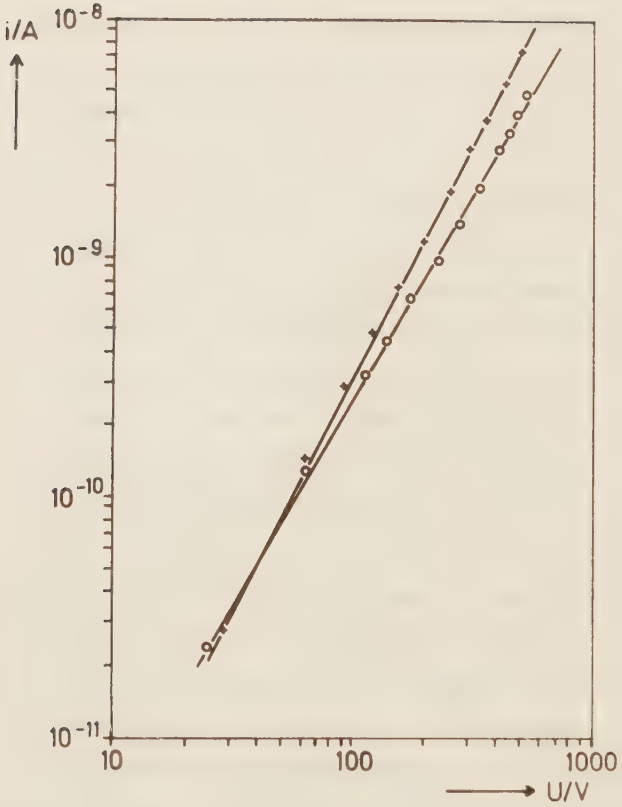


Abb. 22 Strom-Spannungs-Kennlinie einer 950 nm dicken Schicht (o) und einer 1260 nm dicken Schicht(x) auf der Kammgitterelektrodenplatte

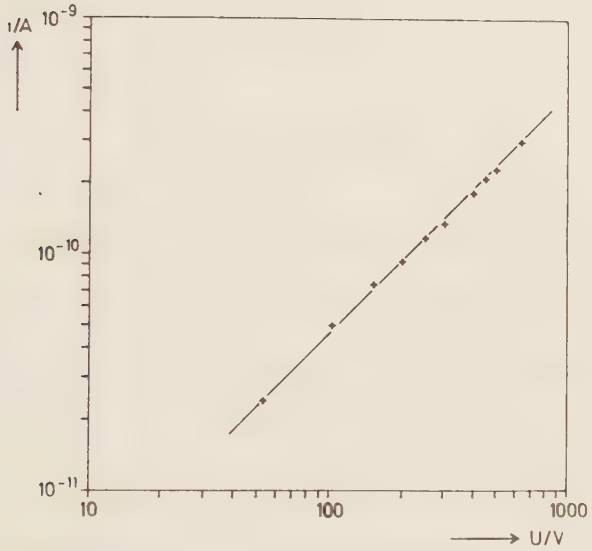


Abb.23 Strom-Spannungs-Kennlinie bei 1mm Elektrodenabstand

ist charakteristisch für raumladungsbegrenzte Ströme. Nach der Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme (Kap.2.3 und Abb.9) steigt die Stromstärke bei kleiner Spannung oder großem Elektrodenabstand linear, bei größerer Spannung oder kleinem Kontaktabstand quadratisch mit U. Für die Spannung U_1, bei der die Kennlinie in den quadratischen Teil übergeht, gilt Gl.33.

$$U_1 = U_o \frac{F + K_F}{K_F} = \frac{e\, p_o\, L^2}{2\, \varepsilon\, \varepsilon_o} \frac{F + K_F}{K_F} \qquad (33)$$

Die Größe von

$$\frac{e\, p_o}{2\, \varepsilon\, \varepsilon_o} \frac{F + K_F}{K_F}$$

ist nicht bekannt. Mit der Annahme, daß die Fallenkonzentrationen und -tiefen für alle Schichten angenähert gleich waren, kann man trotzdem abschätzen, daß der Übergangsbereich vom linearen zum quadratischen Teil der Kennlinie nicht erreicht wurde. Division von Gl.33 durch das Quadrat des Kontaktabstands L^2 und Einsetzen der größten verwendeten Spannung bei 1 mm und der kleinsten Spannung bei 40 µm Elektrodenabstand ergibt die Ungleichung

$$\frac{10^3\ V}{10^{-6}\ m^2} < \frac{e\, p_o}{2\, \varepsilon\, \varepsilon_o} \frac{F + K_F}{K_F} < \frac{15\ V}{16 \cdot 10^{-10}\ m^2} \qquad (34)$$

Der Übergangsbereich liegt also bei 1mm Kontaktabstand oberhalb 600 V und bei 40 µm unterhalb 15 V.

Der steile Anstieg der Stromstärke kann dadurch entstehen, daß die Grenze erreicht ist, bei der alle Fallen besetzt sind und der Strom bis zum Strom des haftstellenfreien Halbleiters ansteigt (s. Abb.9).

Dafür spricht, daß der Anstieg reversibel ist. Ein Durchschlag hätte die Probe beschädigt, also hätte dieselbe Probe bei erneuter Messung ein anderes Ergebnis gezeigt.

Die sehr kleine Dunkelleitfähigkeit, die nach einer Spannungsänderung oder nach dem Ende der Belichtung sehr langsam erreicht wird, widerspricht der Ladungsträgerinjektion nicht. Eine mögliche Interpretation ist die folgende: Die injizierten Defektelektronen werden von Störstellen eingefangen und bilden eine Raumladungsschicht aus unbeweglichen Ladungsträgern, die zum Potential beiträgt, aber nicht zur Leitfähigkeit. Da die Ladungsträgerinjektion in einen Isolator von der Potentialdifferenz zum Metall abhängt (Kap.2.2), werden nur so lange Löcher injiziert, bis sich die Raumladungsschicht aufgebaut hat. Wenn die Raumladung vollständig in Fallen sitzt, sind in der Schicht keine freien Ladungsträger mehr vorhanden, so daß kein Strom mehr fließt. Die sehr langsame Einstellung eines konstanten Stroms zeigt, daß die Ladungsträger langsam eingefangen werden.

An einer Probe auf einer Kammgitterelektrodenplatte wurde versucht, den weiteren Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve zu messen. Dabei wurde dicht oberhalb des Stromanstiegs durch zu große Stromstärke die

Leiterplatte und das Elektrometer beschädigt. Offenbar schloss sich an U_f sofort der Durchbruch an.

Prinzipiell ist es möglich, aus den raumladungsbegrenzten Strömen die Haftstellentiefe und -konzentration zu bestimmen (SILINSH <15>). Da aber in der verwendeten Oberflächenzelle der Strom in einer Oberflächenschicht unbekannter Dicke fließt und die verwendete Elektrodengeometrie kein homogenes elektrisches Feld ergibt, sind dafür keine sinnvollen Ergebnisse zu erwarten. Außerdem hätte dies auch Messung mit mehr verschiedenen Kontaktabständen erfordert, die mit dem vorhandenen Material nicht möglich waren.

Wie in Tab.4 dargestellt ist, variiert der Verstärkungsfaktor, d.h. das Verhältnis der im äußeren Stromkreis fließenden Elektronen zur Zahl der einge-

Schicht	Verstärkungsfaktor
1260 nm	0.008
1260 nm mit 0.4 mbar O_2	0.014
624 nm	0.045
120 nm	0.45
258 nm	0.18
258 nm	0.4

Tab.4 Verstärkungsfaktoren einiger Schichten bei 90 V

strahlten Photonen bei einer Polarisationsspannung von 90 V zwischen 0.008 und 0.45 . Bei größerer Spannung ist die Stromstärke und damit der Verstärkungsfaktor entsprechend größer und kann auch größer als 1 werden. Da aber aus einem Exciton nur ein Elektron-Loch-Paar entstehen kann und außerdem die Excitonen auch durch andere Prozesse, z.B. die Fluoreszenz mit ca. 40% Quantenausbeute (GÖRTZ <59>) desaktiviert werden, ist ein Mechanismus der Leitfähigkeit ausgeschlossen, bei dem nur die durch optische Anregung erzeugten Ladungsträger zu den Elektroden abfließen. Die Belichtung befreit Löcher, die von den Kontakten injiziert sind, aus Haftstellen, in denen sie im Dunkeln gefangen sind. Wenn die Laufzeit der Ladungsträger durch die Schicht kleiner als die Zeit bis zum Wiedereinfang in den Fallen ist, fließt für jedes befreite Loch mehr als ein Elektron im äußeren Stromkreis.
Mit der vereinfachenden Annahme, daß die Feldstärke konstant ist, ergibt sich aus dem Elektrodenabstand, der Spannung und der Beweglichkeit der Ladungsträger die Laufzeit

$$\tau = \frac{L^2}{U \mu} \qquad (35)$$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger in DBA ist nicht bekannt. Für einige andere Aromaten finden sich die Ladungsträgerbeweglichkeiten jedoch in der Literatur. Sie liegen für Defektelektronen in Einkristallen zwischen 10^{-5} und $2 \cdot 10^{-4}$ m^2/Vs abhängig von der Verbindung und der kristallographischen Achse, in deren Richtung die Beweglichkeit bestimmt wurde (<60> - <66>). Für Aufdampfschichten ist die Beweglichkeit wesentlich niedriger, z.B. 10^{-3} cm^2/Vs für Tetracen (BAK, LIPINSKI, MYCIEKSKI <67>) und 10^{-2} cm^2/Vs für Pentacen (MARUYAMA, BÄSSLER <68>). Der Unterschied rührt daher, daß eine Aufdampfschicht eine hohe Konzentration von Kristallbaufehlern enthält, die nicht nur als Haftstellen wirken, sondern auch die Ladungsträgerbeweglichkeit vermindern. Wenn man annimmt, daß die Beweglichkeit in DBA-Schichten auch in diesem Bereich liegt, ergibt sich für die Kammgitterelektrodenplatte bei 90 V eine Laufzeit von $1.5 \cdot 10^{-5}$ - $1.5 \cdot 10^{-4}$ s.

Aus der Laufzeit der Ladungsträger und dem Ergebnis, daß der Verstärkungsfaktor in die Größenordnung von 1 kommen kann, läßt sich ihre Rekombinationslebensdauer abschätzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Leiterplatte mit ihren 10 µm breiten Elektroden in 40 m Abstand 20 % der Schicht abschattet, daß also nur 80 % des eingestrahlten Lichts die Schicht erreicht. Außerdem kann nur ein geringer Teil des absorbierten

Lichts Ladungsträger erzeugen. Wie der Vergleich des Photoaktionsspektrums der 30 nm-Schicht (Abb.20) mit dem FA-Spektrum zeigt, ist die Reichweite der Excitonen kleiner als 30 nm. Nur Excitonen, die die elektrodenseitige Oberfläche erreichen können, sind in der Lage, die Leitfähigkeit anzuregen. Diese entstehen aber nur aus dem Bruchteil $\beta \cdot r$ des eingestrahlten Lichts (r = Excitonenreichweite). Mit der Annahme, daß der Excitonendiffusionsweg 10 nm beträgt, entstehen bei $\beta = 11 \cdot 10^3\ cm^{-1} = 11 \cdot 10^5\ m^{-1}$ in ausreichender Nähe zur Oberfläche I_o 0.8 $\beta \cdot r = 0.88 \cdot 10^{-2}\ I_o$ Excitonen, die z. T. auch für konkurrierende Prozesse, z.B. für die Fluoreszenz mit 40 % Quantenausbeute verbraucht werden. Es stehen also nur

$$0.6 \cdot 0.88 \cdot 10^{-2}\ I_o = I_o / 180 \text{ Excitonen}$$

für die Anregung der Leitfähigkeit zur Verfügung. Um den Verstärkungsfaktor 1 zu erreichen, muß ein Defektelektron bis zur Rekombination daher den Elektrodenabstand etwa 180 mal durchlaufen. Damit ergibt sich eine Rekombinationslebensdauer der Löcher von $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ s.

Um zu bestimmen, ob die Photoleitung ein Elektrodeneffekt ist oder ob die Leitfähigkeit an jeder Stelle der Schicht angeregt wird, wurde eine Leiterplatte mit 1 mm Elektrodenabstand, wie in Abb.13b dargestellt,

benutzt. Der Strahlengang wurde so justiert, daß der Monochromatoraustrittsspalt etwa 1 mm breit auf der Elektrodenplatte abgebildet wurde. Eine Probe auf dieser Leiterplatte wurde durch den Strahlengang geschoben, so daß nacheinander der Anodenraum, der ganze Elektrodenzwischenraum und der Kathodenraum belichtet wurde. Dabei wurden die Leitfähigkeit und die Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Position der Küvette gemessen. Die Fluoreszenz diente dabei als Maß für die Anregung der Schicht. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb.24 dargestellt.

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, fallen die Maxima der Fluoreszenz- und der Leitfähigkeitskurve bei derselben Position der Küvette zusammen. Dies bedeutet, daß die Photoleitfähigkeit dann am größten ist, wenn die gesamte Schicht zwischen den Elektroden angeregt wird. Wenn die Belichtung einen Elektrodenvorgang beeinflussen würde, müßte das Maximum der Leitfähigkeit bei einer anderen Position der Küvette liegen als das Maximum der Fluoreszenz.

Wie die gegenüber der Fluoreszenz kleinere Halbwertsbreite der Leitfähigkeitskurve zeigt, muß zur Anregung der Leitfähigkeit der ganze Elektrodenzwischenraum belichtet sein. Das ist erklärbar durch die folgende Überlegung: Bei 1 mm Elektrodenabstand wird die Laufzeit

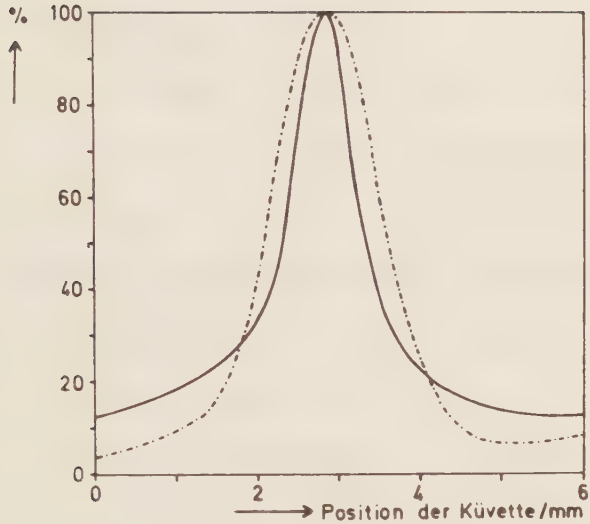


Abb.24 Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit abhängig von der Ausleuchtung des Elektrodenzwischenraums

——— Leitfähigkeit

-·-·-·- Fluoreszenz

der Ladungsträger 625 mal so groß wie bei 40 µm. Damit wird sie größer als die Lebensdauer. Ladungsträger durchlaufen innerhalb ihrer Lebensdauer also nur einen Teil des Elektrodenabstands, so daß der ganze Elektrodenzwischenraum beleuchtet sein muß.

Eine andere Leiterplatte mit 1 mm Elektrodenabstand bot die Möglichkeit, den Elektrodenzwischenraum abzuschatten. Dazu war, wie aus Abb.25 zu ersehen ist, auf der Rückseite der Quarzplatte ein Cr-Streifen aufgedampft, dessen Schatten bei Belichtung der Probe durch die Leiterplatte den Elektrodenzwischenraum so verdunkelt, daß nur die direkte Umgebung der Kontakte angeregt wird. Bei konstant gehaltener Beleuchtungsintensität, die über die Fluoreszenz bestimmt wurde, ist der Strom bei Belichtung der Probe von der Vakuumseite 2 bis 3 mal so groß wie bei Belichtung durch die Leiterplatte. Ohne Abschattung des Elektrodenzwischenraums ist wegen der Absorption in der Schicht die Stromstärke bei Belichtung durch die Leiterplatte größer als bei Anregung durch die Schicht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß zur Anregung der Photoleitfähigkeit die Belichtung des ganzen Elektrodenzwischenraums erforderlich ist. Eine Belichtung eines oder beider Elektrodenräume reicht nicht aus. Die Photoleitfähigkeit kann also nicht nur an den Elektroden, sondern an jeder Stelle der Schicht angeregt werden.

Abb.25 Querschnitt durch die Leiterplatte mit Abschattung des Elektrodenzwischenraums

4.1.3. Elektrodeneinfluß

Zur Untersuchung des Elektrodeneinflusses auf die Photoleitfähigkeit wurden einige Schichten auf einer Leiterplatte (Abb.13b) hergestellt, auf der sich eine Gold- und eine Chrom-Elektrode sowie zwei Goldelektroden gegenüberstehen. Gold ist als Defektelektronen injizierend bekannt (BÄSSLER, HERRMANN, RIEHL, VAUBEL <39>). Das Verhalten der Schicht war qualitativ vom Elektrodenmaterial unabhängig. Das zeigt, daß Chrom die gleiche Art Ladungsträger wie Gold, also Löcher injiziert. Bei gleicher Spannung und Anregungsintensität floß aber mit einer Goldanode der größere Strom.

4.1.4. Kinetik

Die kinetischen Messungen wurden so durchgeführt, daß nach Erreichen des photostationären Zustands die Belichtung durch Schließen des Photoverschlusses (4 in Abb.10) unterbrochen und die Stromstärke als Funktion der Zeit aufgezeichnet wurde. Analog wurde zur Messung der Anklingvorgänge der Verschluß geöffnet, nachdem der Strom nach einigen Minuten auf ca. 1/50 der Anfangsstromstärke abgeklungen war.

Die An- und Abklingzeiten der Leitfähigkeit hängen, wie aus Abb.26 zu ersehen ist, von der Anregungsintensität ab und liegen bei den in dieser Arbeit für Gleichlichtmessungen verwendeten Beleuchtungsstärken in der Größenordnung von Sekunden. Sie sind damit sowohl groß gegen die Lebensdauer der Singulettexcitonen als auch groß gegen die Laufzeit der Ladungsträger, die bei 90 V und 40 µm Elektrodenabstand ca. 10^{-5} - 10^{-4} s beträgt. Die lange Abklingzeit zeigt, daß weder das Verschwinden der Excitonen noch das Abfließen der Ladungsträger geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Rekombination der beweglichen Löcher mit den Störstellen, aus denen sie durch die Excitonen befreit wurden.

Für die Ordnung der Rekombinationskinetik liegen zwei zunächst widersprüchliche Ergebnisse vor. Die

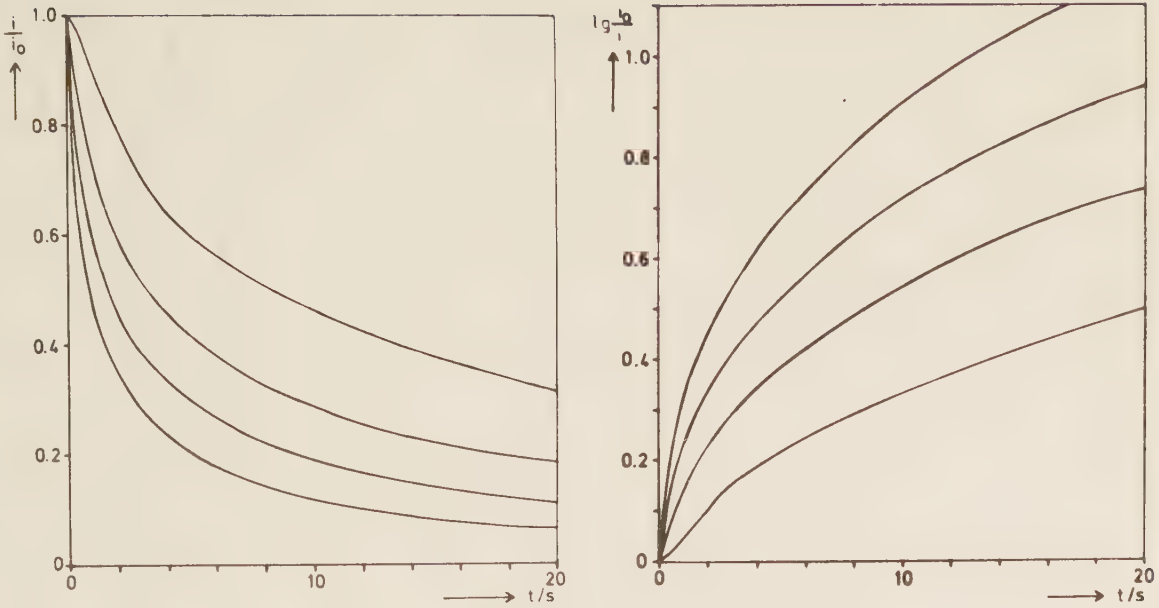


Abb. 26 Abklingkurven der Leitfähigkeit einer Schicht bei verschiedenen Anfangsströmen i_o

a) $\frac{i}{i_o} = f(t)$

b) $\lg \frac{i_o}{i} = f(t)$

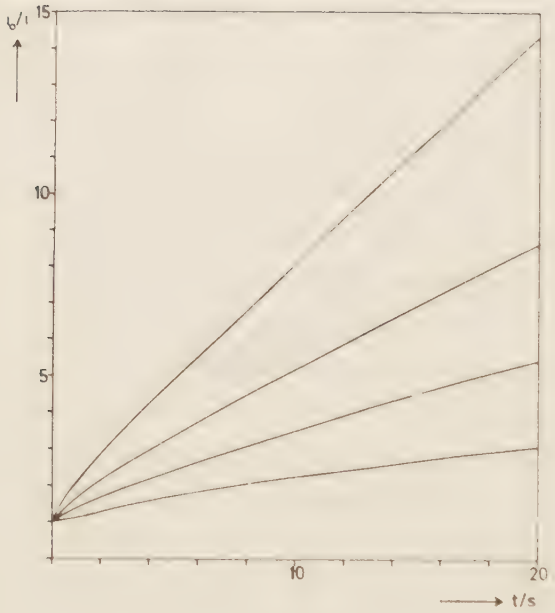


Abb.26c $\frac{i_\infty}{i} = f(t)$

Proportionalität der Stromstärke mit der Anregungsintensität A im photostationären Zustand ist am einfachsten mit einer Kinetik erster Ordnung zu erklären:

$$\frac{di}{dt} = A - k\,i \qquad (36)$$

Daraus folgt im photostationären Zustand mit

$$\frac{di}{dt} = 0$$

$$i \sim A \qquad (37)$$

Bei den Kinetikexperimenten widerspricht aber die gemessene Abklingfunktion mit ihrer Intensitätsabhängigkeit einer Kinetik erster Ordnung, da in diesem Fall die Abklingzeit unabhängig von der Anfangsstromstärke sein sollte und die Auftragung von lg i als Funktion der Zeit eine Gerade ergeben muß.

Auch die Auftragung von i_o / i gegen die Zeit ergibt keine Gerade, so daß eine Kinetik zweiter Ordnung in ihrer einfachsten Form

$$\frac{dn}{dt} = k \cdot n^2 \qquad (38)$$

nicht vorliegt.

In Abb.27 sind Abklingvorgänge einer Schicht dargestellt, die von unterschiedlichen Anfangsströmen ausgehen. Aus dem photostationären Zustand heraus wurden Abklingvorgänge gestartet, die wegen unterschiedlicher Anregungsintensität verschiedene Anfangsstromstärken hatten. Die so erhaltenen Kurven wurden so auf der Zeitachse verschoben, daß der Anfangsstrom

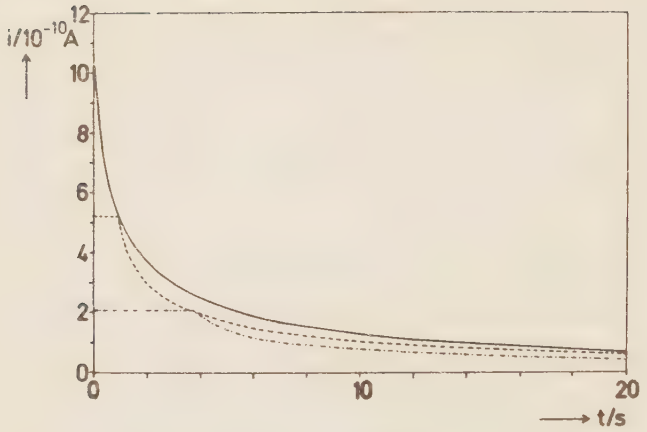


Abb.27 Abklingkurven der Photoleitfähigkeit bei verschiedenen Anfangsströmen

einer Abklingkurve derselben Stromstärke einer anderen Messung mit höherer Anfangsstromstärke entspricht. Für einfache Abklingvorgänge ist zu erwarten, daß der Kurvenverlauf vom Anfangswert unabhängig ist. Hier zeigt sich jedoch, daß die Stromstärke zu Anfang eines Abklingvorgangs schneller abfällt als bei einem anderen, dessen ursprünglich höhere Stromstärke schon bis zum Anfangswert des ersten abgefallen ist. Unabhängig von der Ordnung der Kinetik ist dieses Verhalten durch ein vorgelagertes Gleichgewicht zu erklären, dessen Geschwindigkeit etwa gleich der des Abklingvorgangs ist.

Die An- und Abklingzeiten sind innerhalb der Reproduzierbarkeit spannungsunabhängig (Abb.28).

Wenn die Polarisationsspannung geändert wird, nähert sich der Strom bei konstanter Bestrahlungsleistung nur langsam dem neuen konstanten Wert des Photostroms. Nachdem die Kapazität der Leiterplatte (ca. 40 pF) umgeladen ist, fließt bei Belichtung noch mehrere Minuten nach einer Spannungserhöhung ein größerer Strom als der Dauerstrom bzw. ein kleinerer Strom nach einer Spannungssenkung. Im Dunkeln dauert es Tage, bis der Strom wieder bis unter die Nachweisgrenze abgesunken ist. Der zeitliche Verlauf des Stroms nach einer plötzlichen Spannungsänderung ist

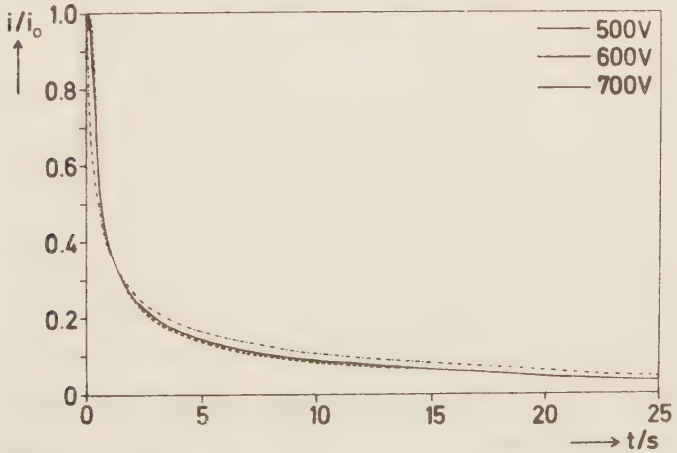


Abb.28 Abklingkurven der Photoleitfähigkeit bei verschiedenen Spannungen

schematisch in Abb.29 dargestellt.

Diese Beobachtungen sind mit folgendem Modell der Schicht erklärbar: Die Elektroden injizieren Defektelektronen und bilden so an der Anode eine Raumladungsschicht. Die freien Löcher werden von

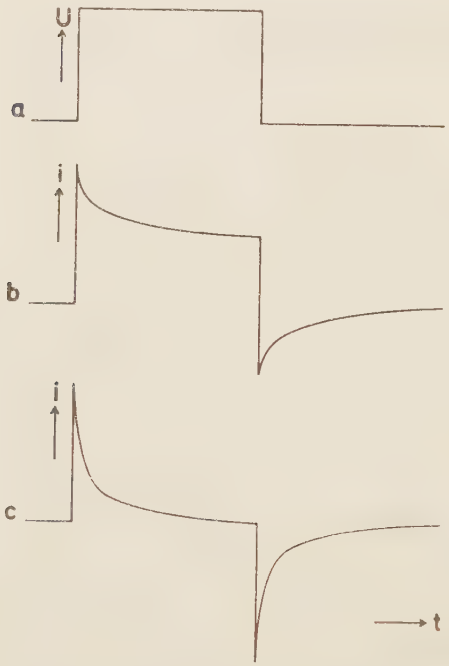


Abb.29 Strom nach einer Spannungsänderung schematisch

a) Spannung

b) Photostrom Zeitmaßstab Minuten

c) Dunkelstrom Zeitmaßstab Tage

Störstellen, die als tiefe, d.h. thermisch nicht anregbare Haftstellen wirken, eingefangen. Solange nach einer Spannungserhöhung freie Ladungsträger in der Schicht vorhanden sind, fließt ein Strom. Die besetzten Fallen tragen zur Raumladung und damit zum Potential der Schicht bei, aber nicht zur Leitfähigkeit. Wenn das Potential, bis zu dem Ladungsträger injiziert werden, ganz von den besetzten Fallen gebildet wird, injizieren die Kontakte keine weiteren Defektelektronen, so daß kein Strom mehr fließt. Bei Belichtung befreien die Excitonen die Löcher aus den Haftstellen. Außer den tiefen Fallen enthält die Schicht auch flache, d.h. thermisch anregbare Fallen, die im Gleichgewicht mit freien Ladungsträgern stehen. Im Dunkeln sind die flachen Fallen leer. Bei Belichtung werden die Defektelektronen aus den tiefen Fallen befreit und füllen auch die flachen Haftstellen. Daher steigt die Löcherkonzentration und damit die Leitfähigkeit nur langsam an. Nach dem Ende der Belichtung werden Ladungsträger von den Fallen nachgeliefert und verursachen so die lange Abklingzeit. Das Gleichgewicht mit den flachen Haftstellen erklärt auch die lange Zeit, die für die Einstellung des Stroms nach einer Spannungsänderung erforderlich ist. Solange sich das Gleichgewicht der Löcher mit den Fallen noch nicht eingestellt hat, sind nach einer Spannungs-

erhöhung mehr bzw. nach einer Spannungssenkung weniger freie Ladungsträger in der Schicht vorhanden als im photostationären Zustand. Über das Gleichgewicht der Ladungsträger mit flachen Fallen und die Rekombination mit tiefen Fallen sowie die Befreiung der Löcher aus tiefen Fallen durch Excitonen ist sowohl die lineare Intensitätsabhängigkeit als auch die Abklingkinetik interpretierbar. Danach sind die Ladungsträger an folgenden Vorgängen beteiligt:

$$R^+ + \text{Exciton} \longrightarrow R + p$$

$$R + p \longrightarrow R^+$$

$$p + F^o \rightleftharpoons F^+$$

mit p = Konz. der freien Defektelektronen
R = Konz. der leeren tiefen Fallen
= Rekombinationszentren
R^+ = Konz. der besetzten tiefen Fallen
F^o = Konz. der leeren flachen Fallen
F^+ = Konz. der besetzten flachen Fallen

Die Stromstärke ist proportional zur Konzentration der freien Defektelektronen, für die gilt

$$\frac{dp}{dt} = A - k_r R p - k_{+F} p F^{o} + k_{-F} F^{+} \qquad (39)$$

Hierbei wird angenommen, daß die Erzeugungsrate A der Löcher aus den besetzten Rekombinationszentren, die proportional der Lichtintensität I ist, von R^{+} unabhängig ist. Das ist zulässig, weil die Stromstärke auch bei wesentlich größerer Lichtintensität, als zur Messung verwendet wurde, proportional zur Anregungsintensität ist. Das zeigt, daß die Ladungsträgererzeugung unabhängig von R^{+} ist oder daß besetzte Rekombinationszentren im großen Überschuß vorliegen. Im photostationären Zustand ist

$$\frac{dp}{dt} = 0$$

Dann stehen die flachen Fallen im Gleichgewicht mit den freien Löchern ,d.h. es gilt

$$k_{+F} F^{o} p = k_{-F} F^{+} \qquad (40)$$

und Gl.39 vereinfacht sich zu

$$A = k_r R p \qquad (41)$$

Wenn in dem betrachten Bereich der Schicht ohne Anregung alle Rekombinationszentren besetzt sind, was wegen ihrer großen Tiefe anzunehmen ist, gilt bei Belichtung

$$R = F^+ + p \tag{42}$$

Damit nimmt Gl.41 folgende Form an:

$$A = k_r\, p\, (p + F^+) \tag{43}$$

Aus dem Gleichgewicht der Fallen mit den freien Löchern folgt unter Berücksichtigung von Gl.26 (S.36) durch Einsetzen in Gl.43

$$A = k_r\, p \left(p + \frac{p\, F}{K_F + p} \right) \tag{44}$$

Aus Gl.44 lassen sich folgende Sonderfälle ableiten:

a) $F^+ \ll p$ $\qquad \left[F^+ = \frac{p\, F}{K_F + p} \qquad (26) \right]$

Die Fallen sind sehr flach oder ihre Gesamtkonzentration ist klein gegen p. Dann verschwindet der zweite Term in der Klammer der Gl.43 und man erhält

$$A \approx k_r\, p^2$$

Das ergibt eine Proportionalität der Stromstärke mit der Wurzel der Anregungsintensität.

b) $F^+ >> p$ und $K_F << p$

also große Fallentiefe. Dann vereinfacht sich der Klammerausdruck in Gl.44 zu F und man erhält

$$A \approx k_r F p$$

Daraus folgt eine lineare Abhängigkeit der Stromstärke von der Anregungsintensität, die auch experimentell gefunden wurde.

Aus der verglichen mit der Lebensdauer der freien Ladungsträger langen Anstiegs- und Abklingzeit des Photostroms sowie aus der Probenpräparation, die polykristalline Schichten mit sehr großer Störstellendichte ergibt, folgt eine große Fallenkonzentration. Wie die thermisch aktivierten Ströme (Kap. 4.1.5) zeigen, ist die Aktivierungsenergie der Haftstellen groß gegen kT. Die Bedingungen dieses Sonderfalls sind also erfüllt.

Für den Abklingvorgang gilt Gl.39 mit A = 0 und Gl.42

$$\frac{dp}{dt} = - k_r p (p + F^+) - k_{+F} p F^\circ + k_{-F} F^+ \qquad (45)$$

Für zwei Sonderfälle vereinfacht sich Gl.45

a) $k_r\ (F^+ + p) << k_{+F}\ F^o$

Dann befinden sich die Ladungsträger auch während des Abklingvorgangs im Gleichgewicht mit den Fallen, so daß sich die beiden letzten Ausdrücke in Gl.45 aufheben. Aus Gl.25 ergibt sich ferner für p:

$$p = \frac{K_F\ F^+}{F - F^+} \tag{46}$$

so daß man aus Gl.45 mit $F^+ >> p$ erhält

$$\frac{dp}{dt} = - k_r\ K_F\ \frac{F^{+2}}{F - F^+} \tag{47}$$

Dieser Sonderfall ist ausgeschlossen, weil das vorausgesetzte Gleichgewicht zwischen freien Ladungsträgern und Fallen im Widerspruch zu dem in Abb.25 dargestellten Ergebnis steht.

b) $k_r\ (F^+ + p) >> k_{+F}\ F^o$

Dann rekombiniert der überwiegende Teil der Ladungsträger. Die Geschwindigkeit wird also bestimmt durch den monomolekularen Schritt der Befreiung der Defektelektronen. Daraus resultiert eine Kinetik erster Ordnung, die experimentell nicht gefunden wurde.

Wie schon kurz angedeutet wurde, läßt sich die gemessene Abklingkinetik (Abb.26, 27) so interpretieren, daß der Rekombination ein Gleichgewicht mit etwa gleicher Geschwindigkeit vorgelagert ist. Das wurde durch Simulation der Abklingvorgänge überprüft. Dazu wurden bei einer Fallenkonzentration von 1000 und einer Gleichgewichtskonstante $K_F = 0.1$ die Geschwindigkeitskonstanten so gewählt, daß $k_r R \approx k_{+F} F^o$ ist. Mit Anfangswerten für p von 10 , 5 und 2 erhält man Kurven, die den experimentellen gleichen. Die simulierten Abklingkurven sind in Abb.30 dargestellt.

Dieses Modell ist nur ein stark vereinfachtes Bild der Schicht. Die Vereinfachung besteht im wesentlichen darin, daß zwei diskrete Störstellenniveaus angenommen werden, die als thermisch anregbare Fallen und als thermisch nicht anregbare Rekombinationszentren bezeichnet werden. Tatsächlich sind die Störstellen aber nicht diskret verteilt, so daß diese Unterscheidung willkürlich ist und nur danach getroffen wurde, ob die Fehlstellen innerhalb der Versuchsdauer thermisch angeregt werden. Die Strom-Spannungs-Kurven sind so, wie sie bei einer diskreten thermisch anregbaren Fallentiefe zu erwarten sind und zeigen damit, daß dies eine ausreichende Näherung ist.

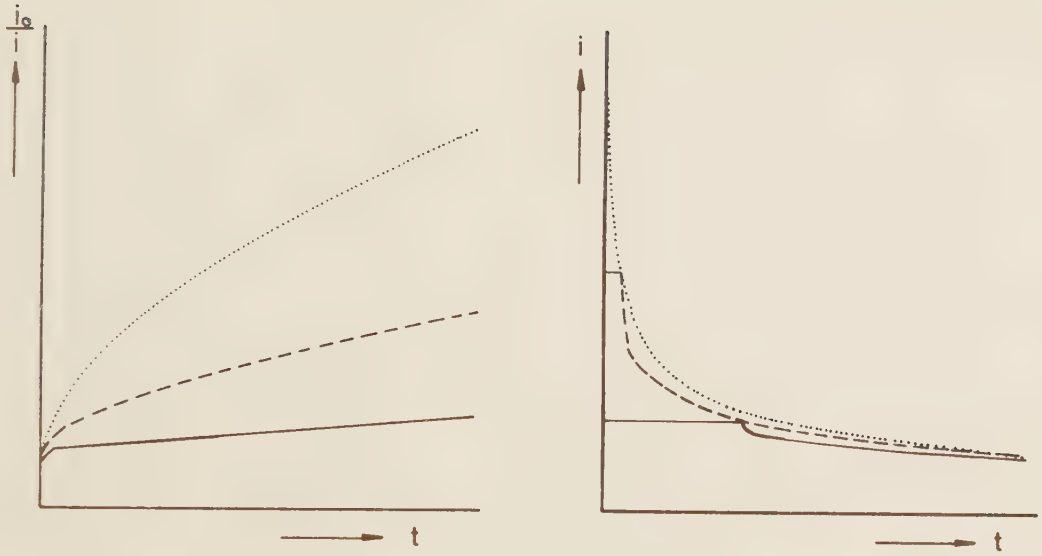


Abb.30 Simulierte Abklingkurven

a) $\frac{i_o}{i} = f(t)$

b) $i = f(t)$

4.1.5. Temperaturabhängigkeit und thermisch aktivierte Ströme

Zur temperaturabhängigen Messung der Leitfähigkeit wurde die Küvette durch einen kalten Stickstoffstrom langsam abgekühlt und dabei die Probe bei der Wellenzahl 24900 cm^{-1}, d.h. im langwelligsten Extinktionsmaximum mit konstanter Intensität angeregt, d.h. es wurde bei fallender Temperatur gemessen. Messungen bei steigender Temperatur ergeben keine sinnvollen Ergebnisse, da sich dann die Photoleitfähigkeit mit dem thermisch aktivierten Strom (TSC) überlagert, dessen Amplitude bei der verwendeten Anregungsintensität größer als der Photostrom ist.

Wie in Abb.31 dargestellt ist, steigt die Stromstärke mit fallender Temperatur zunächst bis ca. 230 K und wird dann kleiner. Aus der Auftragung von $\lg i/i_o$ als Funktion von 1/T ergibt sich unterhalb von 230 K eine Aktivierungsenergie von ca. 0.04 eV (Abb.32). Eine mögliche Interpretation der Temperaturabhängigkeit ist das Vorhandensein von Fallen mit einer Tiefe von 0.04 eV. Das Gleichgewicht der freien Ladungsträger mit diesen Haftstellen mindert die effektive Beweglichkeit. Oberhalb 230 K wird die Beweglichkeit mit steigender Temperatur kleiner.

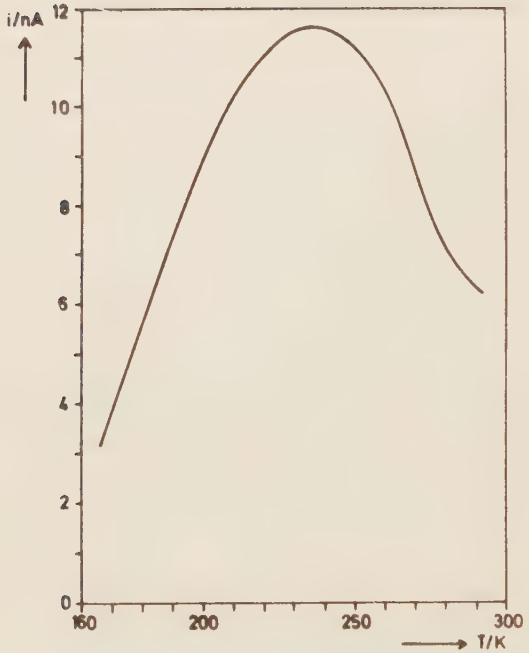


Abb.31 Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit

Die Abklingvorgänge ändern sich mit der Temperatur, jedoch ist keine für verschiedene Schichten reproduzierbare Änderung der Abklingzeit mit der Temperatur nachweisbar. Zur Verdeutlichung sind in Abb.33 für zwei verschiedene Schichten die Abklingvorgänge für verschiedene Temperaturen als Parameter dargestellt.

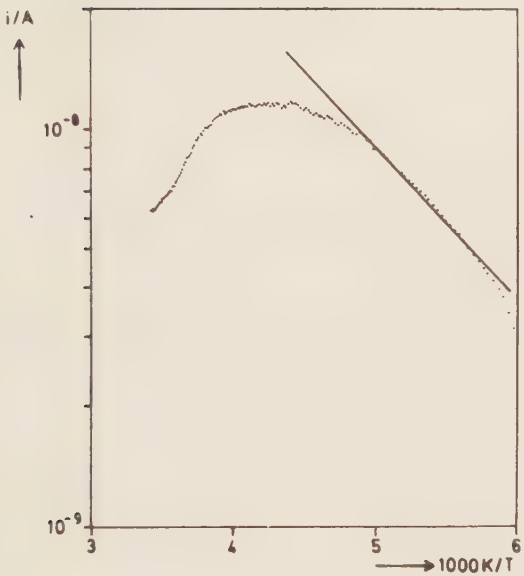


Abb.32 Aktivierungsenergie der Photoleitfähigkeit

Wenn eine Schicht unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff belichtet und anschließend im Dunkeln erwärmt wird, fließt ein Strom, der deutlich über dem Dunkelstrom liegt und von der Temperatur und der Aufheizrate abhängt. Dieser Effekt wird so erklärt, daß Ladungsträger, die bei der Belichtung entstehen, bei tiefer Temperatur in Fallen eingefangen werden, aus denen sie beim Erwärmen befreit werden, so daß ein Strom fließen

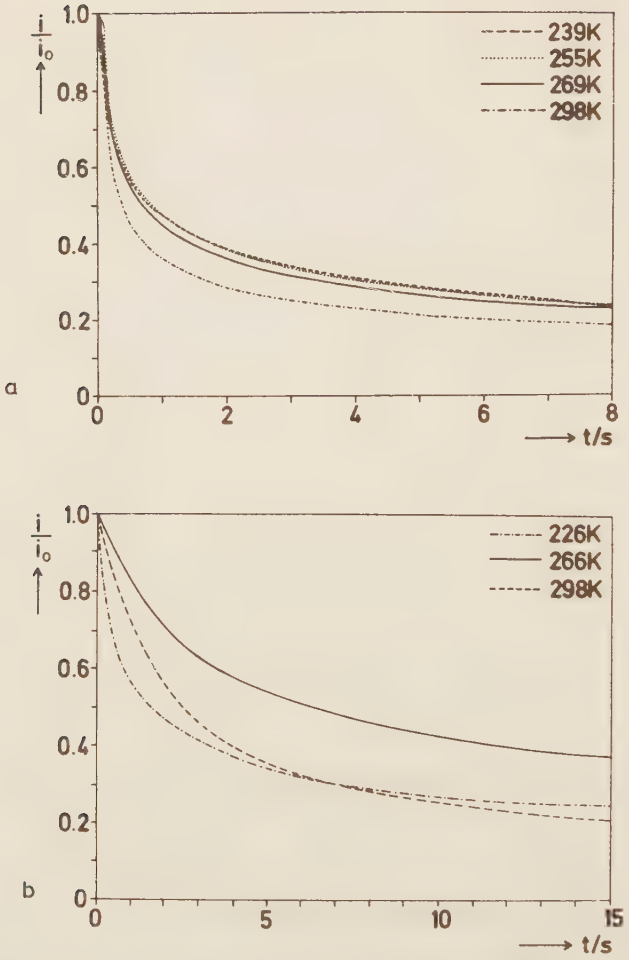


Abb.33 Abklingvorgänge bei verschiedenen Temperaturen

a) 950 nm dicke Schicht

b) 1260 nm dicke Schicht

kann. Aus der Temperaturabhängigkeit des Stroms kann auf die Fallentiefe geschlossen werden.

Die Messung des thermisch aktivierten Stroms wurde wie folgt durchgeführt: Der Vorratsbehälter der Küvette für das Kühlmittel wurde mit flüssigem Stickstoff gefüllt und die Schicht in der Küvette belichtet. Dafür erwies sich Stehenlassen für einige Minuten bei diffusem Tageslicht als ausreichend. Dann wurde der Faraday-Käfig so rechtzeitig geschlossen, daß der Photostrom bis auf einen vernachlässigbaren Rest abgeklungen war, bevor der Stickstoff vollständig verdampft war. Sobald der flüssige Stickstoff verbraucht war, stieg die Temperatur durch Ausgleich mit der Umgebung an. Ohne die Aufheizrate zu berücksichtigen, wurde der Strom gegen die mittels eines Thermoelements gemessene Thermospannung aufgezeichnet. Ein Beispiel für die so erhaltene Temperaturabhängigkeit des Stroms ist in Abb.34 dargestellt.

Unter der Voraussetzung, daß die Befreiung der Defektelektronen aus den Fallen einer Kinetik erster Ordnung folgt und daß Wiedereinfang vernachlässigbar ist, gilt nach RANDALL und WILKINS <69> für die Befreiung der Ladungsträger aus den Haftstellen

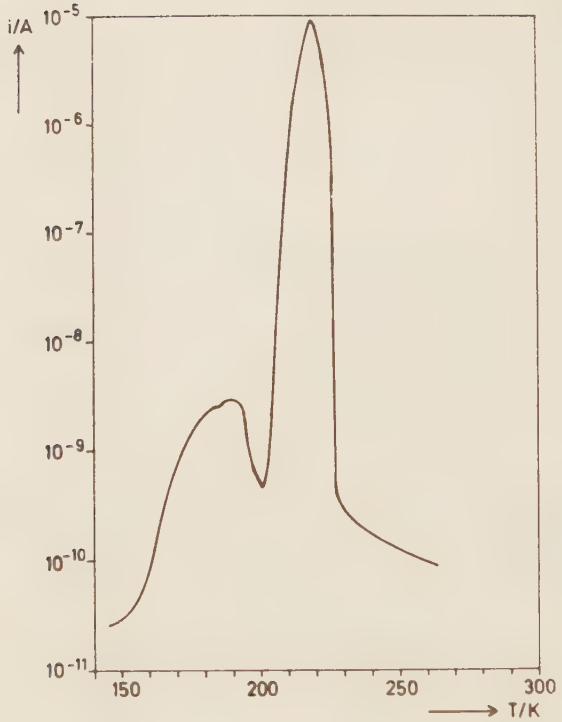


Abb.34 Thermisch aktivierter Strom einer 120 nm dicken Schicht

$$\frac{dF^+}{dt} = - F^+ S e^{- \frac{E}{k T}} \qquad (48)$$

mit S = Frequenzfaktor

E = Fallentiefe

Aus dem Anstieg des Stroms kann die Fallentiefe bestimmt werden. GARLICK und GIBSON <70> verwenden hierfür den anfänglichen Anstieg

$$i \sim \frac{dF^+}{dt} = \frac{F_o^{+2}}{F} S e^{-\frac{E}{k T}} \qquad (49)$$

Nach GROSSWEINER <71> wird die Fallentiefe aus den Temperaturen der halben Peakhöhe im Anstieg und des Maximums bestimmt. Aus Gl.48 ergibt sich für den Anstieg von der halben Peakhöhe bis zum Maximum

$$\frac{1}{2} = \exp\left[-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \times \exp\left[-\int_{T'}^{T^*} \frac{S}{\beta} e^{-\frac{E}{k T}} dT\right] \qquad (50)$$

mit T' = Temperatur bei halber Peakhöhe

T^* = Temperatur im Maximum

β = Aufheizrate

Daraus erhält man die Näherungslösung

$$E = 1.51\ k\ T^*\ T' / (T^* - T') \qquad (51)$$

Beide Auswertungsvorschriften setzen voraus, daß die Aufheizgeschwindigkeit konstant ist. Diese Bedingung wird von der verwendeten Anordnung nicht erfüllt. Weil aber nur das kleine Temperaturintervall eines

Peaks betrachtet wird, kann man die Aufheizrate in diesem Bereich als angenähert konstant annehmen. Nach beiden Gleichungen ergeben sich für ein und denselben Peak annähernd die gleichen Fallentiefen. Die Ergebnisse sind in Tab.5 zusammengefaßt.

		Fallentiefe/eV	
Schicht	Peak-Temp.	a	b
64nm	222K		3.2
"	201K	0.43	0.72
120nm	210K		1.9
"	174K	0.27	0.47
300nm	220K	0.75	0.87
"	182K		0.51
258nm	200K	0.33	0.28
1730nm	213K	0.28	0.3

Tab.5 Fallentiefen aus TSC-Messungen
Auswertung nach
a) Grossweiner
b) Garlick und Gibson

Wie zu erwarten ist, hat bei einer Schicht von zwei Peaks derjenige die größere Aktivierungsenergie, der bei höherer Temperatur auftritt. Für verschiedene Schichten ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Temperatur im Maximum und der Aktivierungsenergie

erkennbar, aber der größte Teil der Peaks liegt zwischen 0.1 und 1 eV. Nur einige, die bei T > 210 K liegen, haben eine Aktivierungsenergie > 1 eV.

Die Fallentiefe erscheint für Haftstellen, die sich unterhalb Raumtemperatur entleeren, sehr groß, weil kT bei 298 K nur ca. 0.025 eV beträgt, das Gleichgewicht also weit auf der Seite der besetzten Fallen liegt. Wenn aber die Ladungsträger irreversibel rekombinieren, bedeutet dies nur eine kleine Konzentration der Defektelektronen. Die Größenordnung der Fallentiefen stimmt überein mit den Ergebnissen von PARKINSON et al. <72> und MAETA et al. <73> an Anthracen-Einkristallen sowie SAKURAI et al. <74> und EIERMANN et al. <75> an Tetracen-Aufdampfschichten.

Die Auswertungsvorschriften gelten nur, wenn ein Strompeak einer diskreten Fallentiefe entspricht. Wenn dagegen die Energieniveaus der Haftstellen wie bei den vorliegenden Messungen nicht diskret verteilt sind, bilden die Ergebnisse nur einen groben Anhaltspunkt für die Tiefe der Fallen. Für beliebige Haftstellenverteilung kann die Tiefe und Konzentration der Fallen nach SAMOC et al. <76> oder nach SIMMONS et al. <77>, <78> bestimmt werden. Das setzt jedoch sperrende Kontakte und eine Sandwichzelle voraus. Da in dieser Arbeit injizierende Elektroden und Oberflächenzellen verwendet wurden, ist dies nicht möglich.

4.1.6. Lumineszenz

Von den Schichten wurden die FA-Spektren sowie die Fluoreszenzspektren und -abklingzeiten gemessen. Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz waren nicht nachweisbar. Die Fluoreszenzspektren gleichen denen, die HALLER <79> für getemperte Filme angibt. Die Spektren und Abklingzeiten zeigen keinen Unterschied zwischen spannunglosem Zustand und bei Anlegen einer Spannung von 90 V. Die Gesamtintensität der Lumineszenz ändert sich bei 90 V Gleichspannung und bei einer zwischen 0 und 180 V pulsierenden Spannung nicht gegenüber dem feldfreien Zustand.

Eine Fluoreszenzlöschung durch das elektrische Feld wäre zu erwarten, wenn die Ladungsträgererzeugung ein feldstärkeabhängiger Konkurrenzprozess zur Lumineszenz im Inneren der Schicht mit großer Quantenausbeute wäre. Bei Ladungstrennung nur in einer dünnen Oberflächenschicht ist auch dann keine merkliche Fluoreszenzlöschung zu erwarten.

Eine Elektrolumineszenz wurde nicht gefunden. Sie wäre zu erwarten, wenn injizierte Elektronen und Löcher in der Schicht rekombinieren (YOKOI <80>). Das setzt aber voraus, daß die Kathode Elektronen und die Anode Löcher injiziert. Außerdem muß die Probe dafür eine Dunkelleitfähigkeit haben.

4.2. Dotierte Schichten

Die DBA-Schichten wurden mit Sauerstoff, Iodbenzol, Tetracen, Acridin und Dibromanthracen dotiert. Das Gas O_2 und das leichtflüchtige Iodbenzol wurden aus Aufschlagampullen (s. Kap. 3.7 und Abb.12) zugegeben und konnten durch erneutes Evakuieren vollständig wieder entfernt werden. Dadurch war es möglich, dieselbe Probe nacheinander undotiert, mit O_2 und mit Iodbenzol dotiert zu vermessen.

Die anderen Dotierungsstoffe wurden vor dem Aufdampfen mit dem Dibenzantracen zusammengeschmolzen.

Die Dotierungsstoffe wurden danach ausgewählt, daß eine Beeinflussung der Excitonenkonzentration durch Energieübertragung (Tetracen) oder Beschleunigung des Singulett- Triplett-Übergangs (Iodbenzol, Sauerstoff, Dibromanthracen) erwartet wurde. Acridin wurde ausgewählt, weil es die Fluoreszenz von Anthracen löscht (BOWEN, MIKIEWICZ, SMITH <32>). Durch Beschleunigung des intersystem crossing sollte die Leitfähigkeit gelöscht werden, wenn sie über Singulett-Excitonen angeregt wird, und verstärkt, wenn sie durch Triplett-Excitonen angeregt wird.

Die erwartete Beschleunigung des Singulett-Triplett-Übergangs und damit eine Löschung der Fluoreszenz und Verstärkung der Phosphoreszenz wurde jedoch mit

keinem dieser drei Dotierungsstoffe gefunden.

4.2.1. Sauerstoff

Sauerstoff wurde aus Aufschlagampullen in Mengen zugegeben, die auf Grund des Volumens der Meßzelle einem Druck von 0.03 bis 0.6 mbar entsprechen. Die Zugabe von Sauerstoff beeinflusst die Leitfähigkeit nicht. Wie schon von PETERMANN <5> beschrieben, wird die Intensität der thermisch aktivierten Ströme größer, ohne daß sich die Lage der Maxima oder die Anstiegssteilheit erkennbar ändert.

4.2.2 Tetracen

Für zwei mit Tetracen dotierte Filme wurde DBA mit dem Dotierungsstoff im Verhältnis 500 : 1 und 1000 : 1 zusammengeschmolzen. Aus den Dampfdrücken von DBA und Tetracen (WAKAYAMA und INOKUCHI <81>) wurde abgeschätzt, daß sich die beiden Verbindungen während der Sublimation auf die Leiterplatte nicht oder nur unwesentlich entmischen. An beiden Schichten wurde eine Stromstärke gemessen, die mit 10^{-12} A zwei Zehnerpotenzen unter der niedrigsten liegt, die für reines DBA gefunden wurde. Das Fluoreszenzspektum zeigt erwartungsgemäß die Emission des Tetracen und mit geringerer Intensität(1/30 - 1/20 der Peakhöhe) die Emission des DBA.

Die Photoleitfähigkeit läßt sich auch durch Belichtung bei einer Wellenzahl anregen, bei der nur das Tetracen absorbiert (Abb.35). Bezogen auf gleiche Anregungsintensität ist aber die Stromstärke kleiner (1/50 bei der 1000 : 1 Schicht, 1/400 bei der 500 : 1 Schicht). Die Lage der Banden entspricht dann dem Absorptionsspektrum des Tetracen in Lösung <82>. Wie aus den Festkörper-Absorptions- <58> und Fluoreszenzspektren (HALLER <79>, PERKAMPUS <83>) erkennbar ist, liegt der niedrigste angeregte Singulettzustand des Tetracens so tief unter dem Excitonenband des

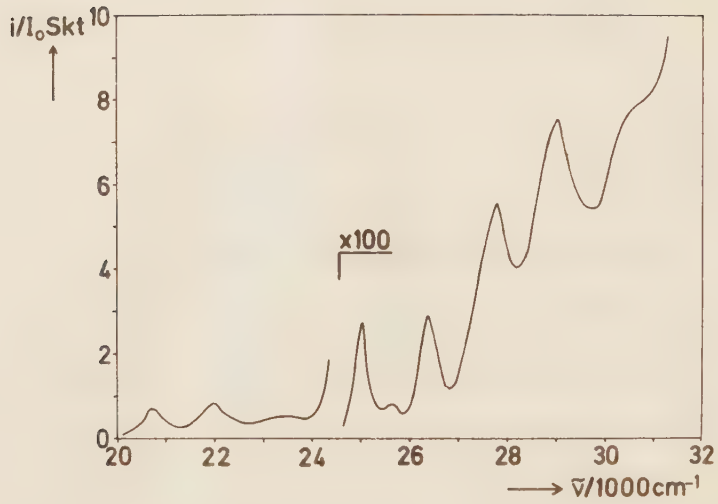


Abb.35 Photoaktionsspektrum einer mit Tetracen 1:500 dotierten Schicht.

DBA, daß eine Wanderung der Energie ausgeschlossen ist. Hier werden vermutlich Ladungsträger, die in Tetracen eingefangen sind, direkt ohne Energieübertragung befreit in das DBA.

Die Abklingvorgänge in den Tetracen-dotierten Schichten gleichen denen reiner Schichten, sind aber bei gleicher Intensität des eingestrahlten Lichts langsamer. Das zeigt, daß der Einfluß des Tetracen auf die Leitfähigkeit wenigstens teilweise auf die Löschung der Singulett-Excitonen zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß Singulett-Excitonen

eine gemeinsame Zwischenstufe bei der Anregung der Leitfähigkeit und der Fluoreszenz im Festkörper sind. Da Lumineszenz und Photoleitfähigkeit proportional zur Anregungsintensität sind, reicht die Löschung der Singulett-Excitonen nicht aus, um die außerordentlich starke Leitfähigkeitserniedrigung zu erklären. Vermutlich wirken die Tetracenmoleküle wie in Anthracen (KARL, PROBST, ROHRBACHER, SCHMID <35>, HOESTEREY, LETSON <36>) auch als zusätzliche Fallen für die Ladungsträger.

Ob die Defektelektronen von Singulett-Excitonen oder, wie von WEISZ, LEVINSON und COBAS <84> für die n-Leitung in Anthracenkristallen beobachtet, von Triplett-Excitonen aus den Haftstellen befreit werden, läßt sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht entscheiden. Weil aber unter den Bedingungen, unter denen die Leitfähigkeit gemessen wurde (Zimmertemperatur), weder Phosphoreszenz noch verzögerte Fluoreszenz nachweisbar sind, die Konzentration an Triplett-Excitonen also sehr klein ist, wird angenommen, daß die Ladungsträger von Singulett-Excitonen befreit werden.

Der thermisch aktivierte Strom (Abb.36) hat ein Maximum bei 180 K, das im Gegensatz zu reinen Schichten, bei denen der Peak bei niedriger Temperatur mindestens eine Zehnerpotenz kleiner ist als der bei höherer

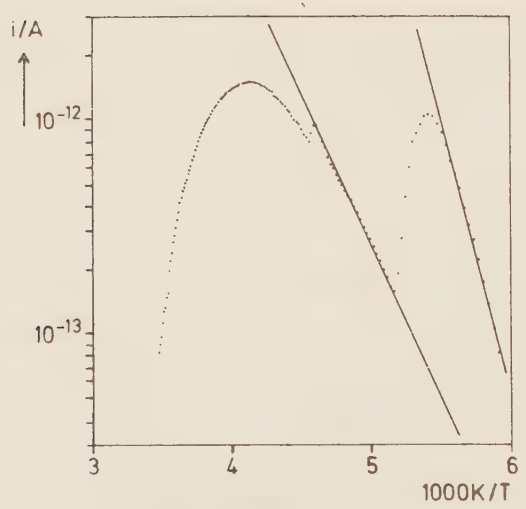


Abb.36 thermisch aktivierter Strom einer mit Tetracen 1:1000 dotierten Schicht

Temperatur, fast die gleiche Stromstärke hat wie das Maximum bei 230 K. Der Peak bei 180 K entspricht einer Fallentiefe von 0.5 eV. Dieses Maximum ist so zu erklären, daß die Tetracenmoleküle für die Ladungsträger als Falle mit einer Tiefe von 0.5 eV wirken. Für das andere Maximum erhält man eine Fallentiefe von 0.3 eV. Dieses in sich widersprüchliche Ergebnis, daß sich die tieferen Haftstellen bei niedrigerer Temperatur entleeren, ist so zu interpretieren, daß das Maximum bei 180 K einem diskreten Fallenniveau entspricht. Bei höherer Temperatur entleeren sich dagegen Haftstellen, die eine nicht diskrete Verteilung

der Energieniveaus besitzen und daher nicht geeignet sind, die Fallentiefe nach GARLICK, GIBSON <70> oder nach GROSSWEINER <71> zu bestimmen. Die Haftstellen müssen tatsächlich tiefer als 0.5 eV sein. Die gefundene Fallentiefe des Maximums bei 180 K entspricht etwa den von KARL et al. <35> für Tetracen in Anthracen angegebenen 0.4 eV für Löcher.

4.2.3 Iodbenzol

In den Photoaktionsspektren bleibt die Lage und das Intensitätsverhältnis der Maxima bei Zugabe von Iodbenzol unverändert, aber die Intensität nimmt stark ab. In bei Raumtemperatur gesättigtem Iodbenzoldampf wurde z.B. nur 1/400 der Photoleitfähigkeit gemessen, die an derselben Schicht im Hochvakuum beobachtet worden war. Auch war die Dunkelleitfähigkeit erhöht.
Anderen Schichten wurden 0.5 bzw. 9.2 µMol Iodbenzol zugesetzt. Damit ergab sich nur eine geringe Verminderung der Leitfähigkeit, obwohl die 9.2 µMol 215 ml gesättigtem Dampf entsprechen bei einem Volumen der Küvette von 550 ml. Nach Zugabe von Iodbenzol stellt sich die neue konstante Leitfähigkeit erst nach zwei Tagen ein.

Die An- und Abklingzeiten sind für Iodbenzol-dotierte Filme gleich lang wie für reine Filme. Der thermisch aktivierte Strom wird nicht verändert.

Das FA-Spektrum, die Gesamtintensität der Lumineszenz und die Lage der Banden im Fluoreszenzspektrum ändern sich bei der Zugabe von Iodbenzol nicht, verglichen mit reinen DBA-Filmen. Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz waren nicht nachweisbar.

Diese Ergebnisse sind so interpretierbar, daß

der Einbau von Iodbenzol in die Schicht nicht die Excitonen beeinflußt, sondern die Ladungsträger. Die Iodbenzolmoleküle wirken als zusätzliche flache Fallen, die die effektive Beweglichkeit der Defektelektronen vermindern, aber wegen zu geringer Tiefe über den thermisch aktivierten Strom nicht nachweisbar sind.

4.2.4 Acridin

Mit Acridin dotierte Schichten zeigen das normale Leitfähigkeitsspektrum mit geringerer Stromstärke. Die An- und Abklingzeiten sowie das Fluoreszenzspektrum werden nicht nachweisbar beeinflußt.

4.2.5 Dibromanthracen

Die mit Dibromanthracen dotierte Schicht (ca. 30% Dibromanthracen, durch Ablösen bestimmt) hat die gleiche Leitfähigkeit wie reines DBA. Das Photoaktionsspektrum der dotierten Schicht gleicht dem des reinen DBA bis auf eine breite Bande bei 23300 cm^{-1} (Abb.37). Das Absorptionsspektrum der Dibromanthracen (KAWSKI, PASZTOR <85>) gleicht wie das Fluoreszenzspektrum dem des DBA mit dem 0-0-Übergang bei 24900 cm^{-1}. Die Bande bei 23300 cm^{-1} ist nicht durch eine Verunreinigung des Dibromanthracen verursacht, die im Absorptionsspektrum in Lösung nachweisbar wäre. Es wurde daher vermutet, daß es sich um eine charge transfer-Bande handelt. In einer Lösung eines Gemischs von DBA und Dibromanthracen in Heptan ist sie jedoch nicht nachweisbar. Ob diese Bande auch in Transmission an einer Aufdampfschicht auftritt, konnte nicht überprüft werden, weil es nicht gelang, einen ausreichend klaren Film herzustellen.

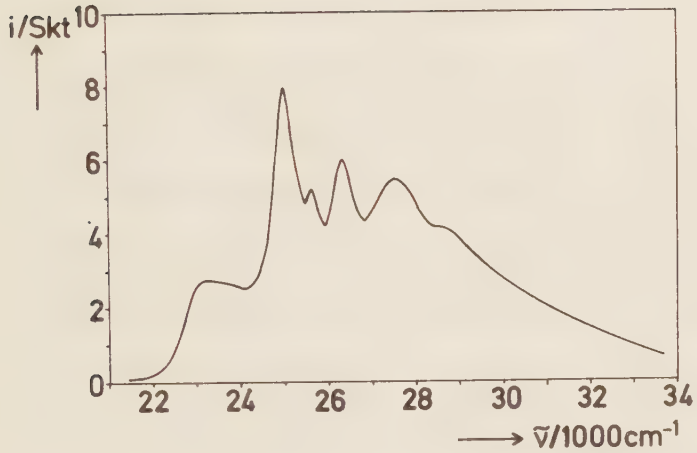


Abb.37 Photoaktionsspektrum einer mit Dibromanthracen dotierten Schicht

5. Zusammenfassung

Die Photoleitfähigkeit des Dibenz[a,h]anthracen wurde an Aufdampfschichten in Oberflächenzellen untersucht. Dazu wurde die von PETERMANN <5> konstruierte Apparatur so weiterentwickelt, daß sich Schichten bekannter Dicke herstellen lassen. Es wurden Schichten mit einer Dicke zwischen 30 nm und 1730 nm hergestellt. Unvermeidbare Unterschiede in der Schichtstruktur, die sich auch mit der Zeit verändert, verursachen große Unterschiede in den Leitfähigkeiten nicht nur von Schicht zu Schicht, sondern auch für dieselbe Probe sofort nach der Herstellung und einige Tage später.

Das Photoaktionsspektrum folgt bei Belichtung von der Elektrodenseite unabhängig von der Schichtdicke dem Absorptionsspektrum. Bei Belichtung durch die Schicht dagegen gilt dieser Zusammenhang nur für Schichten, die dünn gegen die Eindringtiefe des Lichts sind. Bei dickeren Schichten befinden sich die Maxima der Leitfähigkeit bei den Extinktionsminima. Die Anregung der Photoleitfähigkeit wird so erklärt, daß Excitonen, die in der Schicht entstehen, zur elektrodenseitigen Oberfläche wandern und dort an Störstellen in Ladungsträger dissoziieren <5>. Aus dem Vergleich zwischen dem Photoaktionsspektrum und

dem Fluoreszenzanregungsspektrum einer 30 nm dicken Schicht wird die Reichweite der Excitonen zu ca. 10 nm abgeschätzt.

Unter der Voraussetzung, daß die Excitonenreichweite klein gegen die Eindringtiefe des Lichts ist, läßt sich aus der Schichtdickenabhängigkeit des Photoaktionsspektrums bei Belichtung durch die Schicht der Absorptionskoeffizient ß bestimmen. Für das langwelligste Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 24900\ cm^{-1}$ wurde so $ß = 11000\ cm^{-1}$ erhalten.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt, daß der Photostrom raumladungsbegrenzt ist, daß also die Elektroden Ladungsträger injizieren. Ein Vergleich der Eigenschaften der normalerweise verwendeten Chromelektroden mit Gold zeigt, daß Chrom Löcher in die Kohlenwasserstoffschicht injiziert.

Die lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Anregungsintensität sowie die Abklingkinetik werden anhand eines Modells interpretiert, nach dem die injizierten Ladungsträger in Störstellen sitzen, aus denen sie durch das Licht befreit werden. Dann stehen sie mit Fallen im Gleichgewicht. Die Tiefe dieser Haftstellen wurde über den thermisch aktivierten Strom bestimmt.

Dotierung mit Tetracen löscht mit der Fluoreszenz des Dibenz[a,h]anthracen auch die Photoleitfähigkeit.

Dies zeigt, daß Singulett-Excitonen eine gemeinsame Zwischenstufe bei der Anregung der Fluoreszenz und der Leitfähigkeit sind. Außerdem bildet das Tetracen ein zusätzliches Fallenniveau für die Ladungsträger mit einer Tiefe von 0.5 eV.
Dotierung mit Iodbenzol senkt die Leitfähigkeit, ohne die Fluoreszenz zu beeinflussen. Dies wird über flache Fallen erklärt, die über den thermisch aktivierten Strom nicht nachweisbar sind.

6. Verzeichnis der Abbildungen

1. Bändermodell eines anorganischen Halbleiters 5
2. Termschema eines freien Moleküls 7
3. Anordnung der Moleküle in der a,b-Ebene eines Anthracenkristalls 8
4. Excitonenhüpfmodell 11
5. Termschema eines freien Moleküls und eines Molekülkristalls einer organischen Verbindung 14
6. Modifiziertes Termschema eines organischen Festkörpers 17
7. Excitonenhüpfmodell mit flachen und tiefen Fallen 19
8. Injizierende Kontakte am Isolator 21
9. Kennlinie eines Halbleiters 34
10. Optischer Aufbau 40
11. Spektrale Anregungsintensität 41
12. Küvette 45
13. Leiterplatten 49
14. Strukturformeln der verwendeten Verbindungen 54
15. Rückflußapparatur zur Reinigung der Leiterplatte 56
16. Aufdampfzelle 58
17. Apparatur zur Iodbenzoldosierung 61

18. Prinzipschaltbild des Elektrometerverstärkers 62
19. Photoströme verschiedener Schichten 65
20. Photoaktionsspektrum und Fluoreszenzanregungsspektrum einer 30 nm dicken Schicht 66
21. Photoaktionsspektren verschieden dicker Schichten bei Belichtung von der Vakuumseite 67
22. Strom-Spannungs-Kurven zweier Schichten auf der Kammgitterelektrodenplatte 74
23. Strom-Spannungskennlinie bei 1 mm Elektrodenabstand 75
24. Fluoreszenz und Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ausleuchtung des Elektrodenzwischenraums 83
25. Querschnitt durch die Leiterplatte mit Abschattung des Elektrodenzwischenraums 84
26. Abklingkurven der Leitfähigkeit bei verschiedenen Anfangsströmen 87
27. Abklingvorgänge der Photoleitfähigkeit bei verschiedenen Anfangsströmen 90
28. Abklingkurven der Photoleitfähigkeit bei verschiedenen Spannungen 91
29. Strom nach einer Spannungsänderung schematisch 92
30. Simulierte Abklingkurven 100
31. Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit 102
32. Aktivierungsenergie der Photoleitfähigkeit 103

33. Abklingvorgänge bei verschiedenen Temperaturen 104
34. Thermisch aktivierter Strom einer 120 nm dicken Schicht 106
35. Photoaktionsspektrum einer mit Tetracen dotierten Schicht 114
36. Thermisch aktivierter Strom einer mit Tetracen dotierten Schicht 116
37. Photoaktionsspektrum einer mit Dibromanthracen dotierten Schicht 121

7. Literaturverzeichnis

1 H.-H. Perkampus, L. Pohl
Theoret. Chim. Acta 1, 116 (1963)

2 G. Gallus, H.C. Wolf
Z. Naturforsch 23a, 1333 (1968)

3 J. Koenigsberger, K. Schilling
Ann. Physik 32, 149 (1910)

4 P. Härtel
Dissertation, Düsseldorf (1969)

5 G. Petermann
Dissertation, Braunschweig (1969)

6 S. Storch
Dissertation, Düsseldorf (1974)

7 M. Kasha
Disc. Farad. Soc. 9, 14 (1950)

8 J. M. Robertson, J. G. White
J. Chem. Soc. 1956, 925

9 A. S. Davydov
Theory of Molecular Excitons
Übers. von St. B. Dresner
Plenum Press, New York (1971)

10 J. R. Platt
J. Chem. Phys. 17, 484 (1949)

11 J. Gliński, J. Kalinowski
J. Luminescence 22, 147 (1981)

12 M. V. Kurik, Y. P. Piryatinsky
Fiz. Tverd. Tela 13, 2877 (1971)
zitiert nach <15>

13 L. B. Schein, C. B. Duke, A. R. McGhie
Phys. Rev. Lett. 40, 197 (1978)

14 R. M. Glaeser, R. S. Berry
J. Chem. Phys. 44, 3797 (1966)

15 E. A. Silinsh
Organic Molecular Crystals
Their Electronic States
Übers. von M. Pope
Springer Series in Solid State Sciences Bd.16
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York (1980)

16 G. Casto, J. F. Hornig
J. Chem. Phys. 42, 1459 (1965)

17 R. F. Chaiken, D. R. Kearns
J. Chem. Phys. 45, 3966 (1966)

18 H.-H. Perkampus
Z. Phys. Chem. N.F. 13, 278 (1957)

19 M. Pope, J. Borgos
Mol. Cryst. 3, 215 (1967)

20 N. E. Geacintov, M. Pope
in: Proceedings of the Third International Conference on Photoconductivity
Hrsg. E. M. Pell
Pergamon Press, Oxford (1971)

21 R. R. Chance, C. L. Braun
J. Chem. Phys. 64, 3573 (1976)

22 L. Onsager
Phys. Rev. 54, 554 (1938)

23 R. H. Batt, C. L. Braun, J. F. Hornig
J. Chem. Phys. 49, 1967 (1968)

24 P. J. Warter
in: Proceedings of the Third International Conference on Photoconductivity
Hrsg. E. M. Pell
Pergamon Press, Oxford (1971)

25 P. J. Bounds,W. Siebrand
Chem. Phys. Lett. 75, 414 (1980)

26 P. J. Bounds, P. Petelenz, W. Siebrand
Chem. Phys. 63, 303 (1981)

27 P. J. Bounds, W. Siebrand
Chem. Phys. Lett. 85, 496 (1982)

28 P. J. Bounds, W. Siebrand. P. Petelenz
Chem. Phys. Lett. 89, 1 (1982)

29 W. Helfrich, F. R. Lippset
J. Chem. Phys. 43, 4368 (1965)

30 N. J. Bridge, D. Vincent
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II
68, 1522 (1972)

31 A. Braun, H. Pfisterer, D. Schmid
J. Luminescence 17, 15 (1978)

32 E. J. Bowen, E. Mikiewicz,F. W. Smith
Proc. Phys. Soc. A62, 27 (1949)

33 J. Sworakowski
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 11, 1 (1970)

34 E. A. Silinsh
Phys. Status Solidi a3, 817 (1970)

35 N. Karl, K. H. Probst, H. Rohrbacher
E. Schmid
Pr. Nauk Inst. Chem. Org. Fiz.Politech.
Wroclaw 7, 189 (1974)
zit. nach Chemical Abstacts

36 D. C. Hoesterey, G. M. Letson
J. Phys. Chem. Solids 24, 1609 (1963)

37 A. Rose
Concepts in Photoconductivity and Allied
Problems
Interscience, New York (1967)

38 C. Hamann
Organische Festkörper und organische
dünne Schichten
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1978)

39 H. Bässler, G. Herrmann, N. Riehl, G. Vaubel
J. Phys. Chem. Solids 30, 1579 (1969)

40 R. Nowak, A. Miniewicz, M. Samoć
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 72, 113 (1981)

41 M. A. Lampert, P. Mark
Current Injection in Solids
Academic Press, New York (1970)

42 Yu. S. Bulyshev, I. M. Kashirsskii, V. V. Sinitskii, G. F. Myatchina, T. G. Ermakova, V.A.Lopyrev
Phys. Status Solidi a69, 637 (1982)

43 J. Levinson, Z. Burshtein, A. Many
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 26, 329 (1974)

44 R. Becker, F. Sauter
Theorie der Elektrizität 21. Aufl.
B. G. Teubner, Stuttgart (1973)

45 F. Stöckmann
in: Halbleiterprobleme VI
Hrsg. F. Sauter
Vieweg, Braunschweig (1961)

46 E. A. Silinsh
Phys. Status Solidi 32, 847 (1969)

47 W. H. Melhuish
J. Opt. Soc. Am. 52, 1256 (1962)

48 J. Yguerabide
Rev. Sci. Instrum. 39, 1048 (1968)

49 C. A. Parker
Proc. Roy. Soc. (London) A220, 104 (1953)

50 C. G. Hatchard, C. A. Parker
Proc. Roy. Soc. (London) A235, 518 (1956)

51 J. N. Demas, W. D. Bowman, E. F. Zalewski
R. A. Velapoldi
J. Phys. Chem. 85, 2766 (1981)

52 H. Simon, R. Suhrmann
Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen
Springer, Berlin (1958)

53 Heraeus-Firmenschrift

54 I. M. Heilbron, J. S. Heaton
in: Organic Syntheses I
Hrsg. H. Gillman, A. H. Blatt

55 H. J. Lucas, E. R. Kennedy
in: Organic Syntheses II
Hrsg. A. H. Blatt

56 J. G. Miller, D. T. Bolef
J. Applied Phys. 39, 4589 (1968)

57 H. G. Davis, S. Gottlieb
Fuel 42, 31 (1963)

58 H.-H. Perkampus
Z. Phys. Chem. N.F. 19, 206 (1957)

59 W. Görtz
Privatmitteilung

60 J. Berrehar, P. Delanoy, M.Schott
Phys. Status Solidi b77, K119 (1976)

61 J. Berrehar, M. Schott
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 46, 223 (1978)

62 R. G. Keppler, D. C. Hoesterey
Physical Review B 9, 2743 (1974)

63 J. Kondrasiuk, A. Szimanski
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 18, 379 (1972)

64 M. E. Michel-Beyerle, W. Harengel,
J. Kinder
Phys. Status Solidi a20, 563 (1973)

65 T. J. Sonnonstine, A. M. Herrmann
J. Chem. Phys. 60, 1335 (1974)

66 E. I. P. Walker, A. P. Marchetti,
R. H. Young
J. Chem. Phys. 72, 3426 (1980)

67 G.H. Bak, A. Lipiński, W. Mycielski
Thin Solid Films 71, 215 (1980)

68 Y. Maruyama, H. Bässler
Phys. Status Solidi b103, 263 (1981)

69 J. T. Randall, M. H. F. Wilkins
Proc. Roy. Soc. (London) A184, 366 (1945)

70 G. F. J. Garlick, A. F. Gibson
Proc. Phys. Soc. 60, 574 (1948)

71 L. I. Grossweiner
J. Applied Phys. 24, 1306 (1953)

72 G. M. Parkinson, J. M. Thomas, J. O. Williams
J. Phys. C7, L310 (1974)

73 S. Maeta, K. Sakayuchi
Jpn. J. Appl. Phys. 18, 1983 (1979)

74 T. Sakurai
Jpn. J. Appl. Phys. 18, 2033 (1979)

75 R. Eiermann, W, Hofberger, H. Bässler
J. Non-Cryst. Solids 28, 415 (1978)

76 A. Samoč, M. Samoč, J. Sworakowski
Phys. Status Solidi a36, 735 (1976)

77 J. G. Simmons, G. W. Taylor
Phys. Rev. B5, 1619 (1972)

78 J. G. Simmons, G. W. Taylor, M. C. Tam
Phys. Rev. B7, 3714 (1973)

79 W. Haller
Dissertation, Düsseldorf (1977)

80 K. Yokoi
Jpn. J. Appl. Phys. 19, 2297 (1980)

81 N. Wakayama, H. Inokuchi
Bull. Chem. Soc. Japan. 40, 2267 (1967)

82 DMS
UV-Atlas organischer Verbindungen
Hrsg. H.-H. Perkampus, I. Sandeman
C. J. Timmons
Butterworths, London
Verlag Chemie, Weinheim (1967)

83 H.-H. Perkampus
Z. Phys. Chem. N. F. 24, 1 (1960)

84 S. Z. Weisz, J. Levinson, A. Cobas
in: Proceedings of the Third International
Conference on Photoconductivity
Hrsg. E. M. Pell
Pergamon Press, Oxford (1971)

85 A. Kawski, B. Pasztor
Acta Phys. Polon. 31, 360 (1967)

86 H. Meier
Organic Semiconductors
The Dark- and Photoconductivity of
Organic Solids
Verlag Chemie, Weinheim (1974)

Lebenslauf

Ich wurde am 22.12.1951 in Düsseldorf als erstes Kind der Eheleute Hans Müller und Margot Müller geb. Berg geboren.

Nach Besuch der Grundschule in Düsseldorf und Wuppertal von 1958 bis 62 wechselte ich zum Staatlichen Gymnasium in Wuppertal-Elberfeld, wo ich im Juni 1970 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1970/71 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf. Im Sommersemester 1973 bestand ich die Diplom-Vorprüfung, im Sommersemester 1976 den mündlichenTeil der Diplomprüfung. Anschließend fertigte ich im Institut für physikalische Chemie meine Diplomarbeit an mit dem Thema "^{13}C-Spektren von Diazastilbenen".

Im Sommersemester 1977 begann ich zusätzlich ein Studium der Medizin.

Mit den Arbeiten zur vorliegenden Dissertation begann ich im September 1977.

Vom Wintersemester 1973/74 bis zum Sommersemester 1977 war ich im Institut für anorganische Chemie und im Institut für physikalische Chemie als studentische Hilfskraft tätig.

Von Oktober 1977 bis September 1981 hatte ich im Institut für physikalische Chemie eine Stelle als wissenschaftliche Hilfskraft.

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen